06
2 Gal 34

MEDDELANDEN

FRÅN

K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT

CATALOGUED
APR 24 1939
BOSTON
APR 24 1939
MEDICAL LIBRARY

BAND 3

HÄFTE 3

STOCKHOLM
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

BERLIN
R. FRIEDLÄNDER & SOHN
11 CARLSTRASSE

LONDON
WILLIAM WESLEY & SON
28 ESSEX STREET, STRAND

PARIS
LIBRAIRIE C. KLINCKSIECK
11 RUE DE LILLE

1916

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 3. N:o 11.

The actual State of the Theory of electrolytic Dissociation in water and non-aqueous solvents.

By

BOHDAN DE SZYSZKOWSKI.

Communicated March 10 by P. KLASON and S. ARRHENIUS.

Facts.

The behaviour of all electrolytes in water can be expressed within a range of concentration lying between 1.10^{-4} and 0·5 normal by an empiric formula:[1]

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = K + k(c_0^{1/3})^m, \qquad (1)$$

where α is the degree of dissociation, c the concentration, $c_0^{1/3}$ the linear concentration of undissociated molecules, K the constant of mass action, k a coefficient expressing the activity of the neutral molecules, and m an exponent varying between 1 and 1·3.

Without reference to any formulae, the most striking feature of the electrolytic dissociation in water is given by the well established fact that the degree of dissociation α increases continuously with progressing dilution, i. e. the smaller the concentration the greater is the degree of dissociation.

[1] SZYSZKOWSKI, Meddel. K. Vet. Akad:s Nobelinstitut, Bd 3, N:o 2 (1914).

Another very important fact is that the degree of dissociation in water, for not too concentrated solutions at least, is given by the ratio of the molecular conductivity at a given dilution (λ_v) to the molecular conductivity at infinite dilution (λ_0)

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_0}. \tag{2}$$

These two general characteristics can be expanded on solvents possessing a comparatively high ionizing power, and a value of inductive capacity which exceeds 30 (water = 80). Electrolytes in this class of solvents behave very nearly as in water, it cannot yet, however, be definitely ascertained if they follow equation (1) with the same degree of accuracy as in water.

In solvents of low inductive capacity ε (ε below 20) the behaviour of electrolytes is different. There, as a normal feature, the molecular conductivity, λ_v, at first decreases with increasing concentration, as in aqueous solutions, then passes through a minimum at a certain concentration, which is the lower the lower the inductive capacity, and, finally, increases continuously with increasing concentration.

In very concentrated solutions there appears sometimes a maximum of λ_v, and in rare cases more than one minimum and maximum can be detected.

It is obvious that, under these conditions, the value of λ_0 cannot be determined experimentally but merely estimated from WALDEN's formula $\lambda_0 \eta = \text{const.}$ (η viscosity of the solvent). To such solutions equation (2) $\alpha = \lambda_v : \lambda_0$ must, therefore, be applied with great circumspection, and, besides, cannot be considered as generally valid, as will be shown below.

Mathematical Interpretation.

As may easily be inferred from the quoted facts the general problem of the dissociation of electrolytes in non-aqueous solutions is not yet ripe for a comprehensive mathematical theory.

Nevertheless a great progress has been achieved in the formal development of the question by WALDEN, on one hand, and KRAUS and BRAY, on the other.

WALDEN has investigated the minima of dissociation (molecular conductivity) and the conditions under which they occur. As a result of his extensive work, covering a period of over ten years, an empirical relation was established between the inductive capacity ε of the solvent and the concentration at which the minimum of dissociation of the dissolved electrolyte occurs

$$\varepsilon \,.\, v^{1/3} = \text{const.} \tag{3}$$

where $v = \frac{1}{c}$ denotes the dilution, i. e. the reciprocal value of the concentration.[1] The value of $\varepsilon v^{1/3}$ is constant for a given electrolyte in all solvents, and varies slightly, according to the dissolved electrolyte, between 30 and 40.

Besides, WALDEN has also shown that the occurrence of the minimum is connected with the polymerisation of the electrolytes. Thus, in more dilute solutions, no association could be practically measured, while at the concentration of the minimum the beginning of association could be stated experimentally.

KRAUS and BRAY,[2] on the other hand, have investigated the regions of the dissociation curve on both sides of the minimum. Their great merit is to have given a method of constructing the rising part of the dissociation curve for concentrated solutions, where the degree of dissociation increases with progressing concentration. As their work, based on a great amount of experimental material, is of capital importance for the theory of non-aqueous solutions, and as, on the other hand, there are very important errors of inference in their general interpretation of the subject, I will endeavour to give a short analysis of their theory.

The result of their comprehensive work is represented by the empiric formula

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \,.\, c = K + k_1 \,.\, c_1^n \tag{4}$$

where c_1 is the concentration of the dissociated electrolyte, k_1 the coefficient of activity of the ions, and the remaining symbols have the same meaning as in formula (1).

---

[1] Bullet. Acad. Imp. St. Petersbourg 1913, p. 1075.

[2] Journ. Americ. Chem. Soc. 35, 1315 (1913).

It has been shown by the author that this formula is mathematically identical with formula (1), and that the formal transformation of one into the other can be effected in the following way:

STORCH's equation $\frac{c_1^p}{c_0} = k_1$ may be written in two forms which are mathematically identical.

I		II	
$\frac{c_1^2 \cdot c_1^{p-2}}{c_0} = k_1$		$\frac{(c_1^p)^{\frac{2}{p}}}{c_0^{\frac{2}{p}}} = k_1^{\frac{2}{p}}$	
		$\frac{c_1^2}{c_0 \cdot c_0^{\frac{2-p}{p}}} = k_1^{\frac{2}{p}}$	
$\frac{c_1^2}{c_0} = k_1 \cdot c_1^{2-p}$		$\frac{c_1^2}{c_0} = k_1^{\frac{2}{p}} c_0^{\frac{2-p}{p}}$	
$\frac{c_1^2}{c_0} = k_1 \cdot c_1^n$	(4')	$\frac{c_1^2}{c_0} = k \cdot c_0^{\frac{m}{3}}$	(1')
$k_1 = k_1$		$k = k_1^{\frac{2}{p}}$	
$n = 2 - p$		$m = \frac{6 - 3p}{p}$	
$p = 2 - n$		$p = \frac{6}{m+3}$	
		$2 - n = \frac{6}{m+3}$	
$n = \frac{2m}{m+3}$	(5)	$m = \frac{3n}{2-n}$	(6)
$k_1 = k^{\frac{3}{m+3}}$	(5')	$k = k_1^{\frac{2}{2-n}}$	(6')

Thus, equation (4) can be transformed into equation (1) by means of equations (5) and (5′), and equation (1) into equation (4) by means of equations (6) and (6′). It is obvious that for vanishing values of c, i, e, of c_0 and of c_1, the left terms of equations (1) and (4) being identical, the terms K must be identical, too.

This granted, the equivalency of formulae (1) and (4) is proved. In further discussion form (1) of the equation will be used exclusively, and all experimental results expressed in its terms.

ARRHENIUS' theory of electrolytic dissociation must be considered as a physical law (analogous to BOYLE's or GAY-LUSSAC's law), so far as it is based on a purely empirical and not physical interpretation of facts. It merely states the fact and the consequences of electrolytic dissociation without pretending to explain its origin and its mechanism. It cannot allow, therefore, of discrimination between two formally different, although, for small values of K, practically identical, forms of an equation, as formulae (1) and (4) are.

But a discriminant will here be given by the assumption of a hypothesis regarding the origin and mechanism of electrolytic dissociation.

In formula (1) the deviation of electrolytes from the law of mass action $\left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = K\right)$ is ascribed to undissociated molecules $\left(k \,.\, c_0^{\overline{m}3}\right)$, in formula (4) to ions $(k_1 \,.\, c_1^{n})$.

The author adheres to the first assumption the validity of which he has proved for aqueous solutions.[1] As in non-aqueous solutions the predominance of the activity of non-dissociated molecules of electrolytes is much more salient than in water, the application to them of equation (1) is perfectly legitimate, and, as will be shown further, leads to important physical conclusions which cannot be arrived at by means of equation (4).

Formula (1) may also be written

$$\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^2 (c_0^{1/3})^3 = K + k \,.\, (c_0^{1/3})^m \qquad (7)$$

or

[1] Meddel. K. Vet. Akad:s Nobelinstitut, Bd 3, N:o 2, p. 40 (1914).

$$y^2x^3 = K + k \cdot x^m \tag{7'}$$

$\left(\text{where } \frac{\alpha}{1-\alpha} = y \text{ and } c_0^{1/3} = x\right)$.

The condition of a minimum or maximum value of y in (7'), $\frac{dy}{dx} = 0$, will be (formula (4) gives similar results)

$$kx^m(m-3) - 3K = 0. \tag{8}$$

It is obvious from equation (8) that the condition of occurrence of a minimum is $m > 3$ $(n > 1)$; and KRAUS and BRAY have actually found that when their exponent n was greater than 1 a minimum could be always detected. From this they have inferred that the discussed formula represents the behaviour of electrolytes in non-aqueous solutions throughout the total range of concentrations. This inference, however, is completely fallacious when the physical conditions of the problem are considered.

The existence of a minimum of α or y in (7) requires that the proper dissociation constant of the electrolyte (K) should be comparatively large. The minimum is there the result of a competition between the dissociation due to the mass action, and the dissociation induced by the neutral molecules. The minimum occurs when these two factors balance each other, and as soon as the dissociation caused by the factor $k \cdot (c_0^{1/3})^m$ prevails to such an extent that the dissociation due to K can be neglected in comparison with it, the total dissociation rises continuously with rising concentration. But in all solvents of low inductive capacity ($\varepsilon < 10$) investigated by KRAUS and BRAY the effect of the proper dissociation constant (K) of electrolytes proved to be vanishingly small in comparison with the effect of the induced dissociation $\left(kc_0^{\frac{m}{3}}\right)$, so that at low concentrations, even, K could practically be neglected, and has indeed been neglected by these authors[1] in the calculation of the value of the exponent m, to which purpose the equation

$$\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^2 c_0 = k\,(c_0^{1/3})^m \qquad \left\{ \text{I}' \right\}$$

or

$$y^2x^3 = kx^m$$

[1] Journ. Americ. Chemic. Soc. 35. 1328, 1393, 1400, 1431 (1913).

has been used. This form of the function, however, does not admit of a minimum, as its derivative

$$k x^m (m - 3)$$

cannot change sign from — to +. For $m > 3$, it will always be positive, i. e. y will increase with x (or the dissociation with the increasing concentration), for $m < 3$, the opposite will take place.

This behaviour of the function will be made still more salient, if equation (1′), from which KRAUS and BRAY have calculated the value of the exponent m, will be written in a simpler form

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^2 &= k \cdot (c_0^{1/3})^{m-3} \\ y^2 &= k x^{m-3} \end{aligned}\right\} \quad 1''$$

The behaviour of function (1′) or (1″) may be illustrated by two examples calculated from WALDEN's data. (Tables 1 and 2.)

Table 1.[1]

Solute $N(C_5H_{11})_4I$

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = K + k \cdot (c_0^{1/3})^m$$

Solvent: *Ethylformiate* $\lambda_0 = 164$ $\varepsilon = 8{\cdot}2$ $m = 3$ $K = 0$				
$c \cdot 10^3$	α	$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c \cdot 10^6$	$c_0 \cdot 10^3$	$k \cdot 10^4$
33·3	1·99 %	13·5	32·7	4·14
16·6	1·84	5·76	16·4	3·60
11·1	1·81	3·70	10·9	3·39
7·41	1·87	2·65	7·27	3·64
5·55	1·92	2·09	5·45	3·83
2·78	2·23	1·41	2·72	4·18
1·56	2·65	1·12	1·52	7·41

[1] WALDEN, Bulletin Acad. Imp. St. Petersbourg, 1913, p. 989, 990.

Table 2.[1]

Solute $N(C_5H_{11})_4I$

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = K + k \cdot (c_0^{1/3})^m$$

Solvent: *Ethylenchloride* $\lambda_0 = 74$ $\varepsilon = 10$ $m = 1{\cdot}8$ $K = 0$				
$c \cdot 10^3$	α	$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c \cdot 10^4$	$c_0 \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$
200	11·2 %	28·1	178	7·92
100	11·9	16·0	88·1	6·90
50	12·9	9·50	43·6	6·23
25	14·0	5·66	21·5	5·67
12·5	15·9	3·73	10·5	5·74
6·25	18·6	2·68	5·09	6·37
3·125	22·4	2·02	2·43	7·50

It may easily be seen from Table 1 that, in the region of the minimum, since the conductivity remains practically constant within a large interval of concentration (5.10^{-3} to 20.10^{-3}), the value of the exponent m must be equal to 3. The curve is then given by the equation $k = y^2$ (i. e. $\alpha = \text{const.}$).

It is obvious, too, that in the region of dilute solutions (between 5.10^{-3} and $1{\cdot}56.10^{-3}$), beyond the minimum, the exponent m, in order to obtain a constant value of k, must be made less than 3.

The second example (Table 2) is taken between the minimum and the concentration 0. The dissociation increases there with decreasing concentration ($m < 3$), m is equal to $1{\cdot}8$, and consequently, $y^2 x^{1.2} = k$.

Thus, at the minimum the exponent m must be 3, and below the minimum, in the direction of progressing dilution less than 3.

On the other hand, for these two solvents in the region lying on the other side of the minimum, in the direction of progressing concentration, the exponent m has a value of about 6. It is obvious, therefore, that the curves on both sides of the minimum are represented by different equations.

[1] Bulletin Acad. Imp. St. Petersbourg 1913, p. 932.

But KRAUS and BRAY[1] stipulate, and that is their chief error of inference, that both parts of the curve are expressed by the same equation

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}c = K + k.(c_0^{1/3})^m \qquad (1)$$

admitting of a minimum.[2] It can, however, be easily demonstrated from the data of Tables 1 and 2, which are characteristic for all solvents with a low value of inductive capacity (ε below 12), that the introduction of a proper dissociation constant K into the formula ($K > 0$) would scarcely affect the value of the exponent m.

Thus, the highest value of the proper dissociation constant which can be deduced from Table 2 (column 3) can never exceed 5.10^{-5}, on the other hand, the minimum lies, according to WALDEN just above the highest concentration 0·210, and, therefore, the total value of the dissociation function $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}c$ at the minimum cannot be lesser than 300.10^{-5}. If we assume in our calculations the above value of the proper dissociation constant, $K = 5.10^{-5}$, we must subtract it from 300.10^{-5} and from all the values of column 3. This, as may be easily seen from the comparison of columns 3 and 4, will scarcely affect the value of m.

The same may be said about Table 1. There K cannot exceed 3.10^{-7}, which value is too small to affect the exponent m in the neighhourhood of the minimum, at which point the total dissociation function is about 40.10^{-7}. The subtraction of 3.10^{-7} from respective values of $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}c$ of column 3 will have but a slight influence on the exponent m.

Finally, in order to show plainly that at a fair distance from the minimum, in the direction of more concentrated solutions, the exponent m, calculated from WALDEN's data, reaches high values, I have determined graphically after KRAUS and BRAY's method the value of m for $N(C_5H_{11})_3HCNS$ as elec-

[1] Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1431, 1432 (1913).

[2] This is explicitly stated by KRAUS and BRAY. Journ. Americ. Chemic. Soc. 35, 1432 (1913).

trolyte in carbon disulphide as solvent,[1] and found it, $m = 10$ *to* 12, in fair agreement with analogous determinations of KRAUS and BRAY.

It is of great interest for the investigation of the subject to point out the special case which led KRAUS and BRAY to their misinterpretation of formula (1). They have, namely, investigated very particularly the curve of potassium amide KNH_2 in ammonia.[2] The comparatively high value of the inductive capacity of this solvent, 22, places it on the boundary between solvents of great and small dissociating power, and, therefore, the value of the exponent m oscillates on both sides of 3 according to the dissolved electrolyte. For KNH_2 they have found $m = 4{\cdot}4$, besides, the proper dissociation constant, as in all solvents of this class, was comparatively high, $K = 1{\cdot}2.10^{-4}$. This allowed of a construction of a curve in which the observed minimum of α, lying between 0·2 and 0·3 normal, coincided with the minimum calculated from formula (8), 0·23 normal.

It is possible that to this type of solvents equation (1) may be applied, and that the minimum is occasioned by the combined effect of K and of the induced dissociation. At the minimum the dissociation due to K accounts for about 20 % of the total dissociation, and at a concentration of 0·1 normal for 50 %. Such a behaviour, however, would be exceptional and not general, and it is safer to admit that in this case, too, the two branches of the curve are represented by different equations, say, for example

increasing concentration ← *minimum* → *decreasing concentration*

$$D = kx^m \qquad\qquad D = K + kx^n$$

(where $x = c_0^{1/3}$, $m > 3$ and $3 > n > 0$),

and that owing to a comparatively small difference between the exponents m and n of the concentration and to a small value of the coefficient k, an increase of the constant K above its actual value, and a corresponding readjustment of the coefficient k and of the exponent m allows of a fusion of these equations in one[3]

---

[1] WALDEN, Bullet. Acad. Imp. St. Petersbourg 1913, p. 929.
[2] Journ. Americ. Chemic. Soc. 35, 1319—1230 (1913).
[3] Journ. Americ. Chem. Soc. 35, 1323 (1913).

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = 1{\cdot}2.10^{-4} + 2{\cdot}7.10^{-3} (c_0^{1/3})^{4{\cdot}4}.$$

This very interesting case of mathematical mimicry led KRAUS and BRAY astray from the physical interpretation of the phenomenon.

Fortunately, this error of inference in general conclusions did not practically affect their results, except, perhaps, in the calculation of the constant K.

This exhaustive criticism must be considered as a tribute to the high quality of KRAUS and BRAY's work. Its chief aim is to clear the way for an equitable appreciation of their important results.

As was stated in the beginning, KRAUS and BRAY were the first to make a comprehensive investigation of non-aqueous solutions; in this domain they have given a general law of dissociation, common for all solvents of comparatively low dissociating power (ε below 25)

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = k \cdot (c_0^{1/3})^m$$

(where $m > 3$), and verified it on a very great amount of experimental material including practically all existing classes of solvents.

Further, as a direct calculation of α in concentrated non-aqueous solutions from conductivity data offers great difficulties, principally on account of the uncertainty of the value λ_0, they have given an ingenious graphical method for the calculation of the exponent m directly from molecular conductivities λ_v.

They have shown that the exponent m is characteristic of the solvent, and to a great extent independent of the dissolved electrolyte.

Their leading idea that the deviations of the dissociation from the law of mass action is occasioned by the ions, has prevented them, however, to draw the most interesting and general conclusion from their work.

As it has been shown by the author[1] there are very important grounds for assuming that the abnormal dissociation is

[1] Meddel. fr. K. Vet.-Akad:s Nobelinstitut, Bd 3, N:o 2 (1914).

due to neutral molecules, and not to ions; for this reason, throughout this paper, not KRAUS' but my equivalent formulae, containing c_0, have been used.

In Tables 3 and 4, KRAUS' exponents are recalculated according to my formula (1) (compare formulae (1), (4) and (6)).

Table 3 corresponds to KRAUS and BRAY's Table XXIII,[1] and contains a great variety of solvents. In Table 4 seven solvents, more extensively investigated, are given. The figures of the first column N give the number of electrolytes from which the average value of m was determined, T is the temperature, ε the inductive capacity. k in Table 3 is the coefficient recalculated by means of formula (6').

Table 3.

Solvent	Solute	ε	m	εm	k
Propionic Acid	LiBr	3·1	20.0	62	$1{\cdot}25.10^{-3}$
Amylamine	$AgNO_3$	4·5	15·2	68	—
Methylaniline	C_5H_5N . HBr	5·9	13·7	80	—
HJ [2]	$(C_2H_5)_3N$. HCl	—	11·3	—	$7{\cdot}46.10^{-2}$
H_2S	$(C_2H_5)_3N$. HCl	—	11·3	—	$3{\cdot}24.10^{-3}$
Ethylamine	NH_4Cl	6·2	11·0	68	—
Ethylaniline	$AgNO_3$	6·2	7·34	46	—
HBr	$(C_2H_5)_3N$. HCl	6·3	9·25	58	$8{\cdot}07.10^{-2}$
Aniline	$AgNO_3$	7·5	7·34	55	5·90. »
»	NH_4I	7·5	7·71	58	9·04. »
Acetic Acid	LiBr	7·9	7·52	60	1·46. »
HCl	$(C_2H_5)_3N$. HCl	9·2	7·34	68	2·93. »
Methylamine	$AgNO_3$	10·0	4·70	47	4·56. »
Sulphur Dioxide	KJ	14·8	4·00	59	$1{\cdot}19.10^{-1}$
Ammonia	NaJ	22·0	2·13	47	2·36. »
Water	NaCl	80	1·20	—	2·35
Average				60	

[1] Journ. Americ. Chem. Soc. 35, 1419 (1913).

[2] The values of inductive capacity of HJ and H_2S are very uncertain.

Table 4.

N	T	Solvent	ε	m	εm
3	25°	Propionic Acid	3·1	20·1	62·5
23	− 80°	HBr	6·3	13·2	83
2	25°	Methylaniline	5·9	12·8	75·5
4	25°	Acetic Acid	7·9	9·0	71
5	25°	Aniline	7·5	7·52	57
15	−100°	HCl	9·2	8 53	78·5
22	− 33°	Ammonia	22	2·57	56·5
		Average			69

The product $m \times \varepsilon$, as can be inferred from the consideration of these tables, is constant. On account of a considerable experimental error in the determination of both constants, ε and m, the constancy must be considered as very satisfactory.

The application, therefore, of the author's formula (1) allows us to sum up KRAUS and BRAY's work in the empirical relation

$$m \,.\, \varepsilon = \text{const.} = 65 \text{ to } 70, \tag{9}$$

which is independent of the temperature (compare Table 4). The value of the constant must probably vary to same extent according to the dissolved electrolyte, in a similar way as WALDEN's constant $\varepsilon \,.\, v^{1/3}$ varies between 30 and 40, under the same conditions.

Thus, our knowledge of the dissociation in non-aqueous solutions can be summed up in these two formulae. $\varepsilon \,.\, v^{1/3} = \text{const.}$ allows of the location of the minimum, and $m \,.\, \varepsilon = \text{const.}$ of the construction of the abnormal part of the curve, where the molecular conductivity λ_v rises with increasing concentration, for any solvent whose inductive capacity is known.

The comparison of these two equations leads to formula (10)

$$m \,.\, c^{1/3} = \text{const.}, \tag{10}$$

where $c^{1/3} = \dfrac{1}{v^{1/3}}$ is the concentration at which the minimum occurs.

A direct inverse proportionality between m and $c^{1/3}$ (linear concentration, or distance between the molecules of the electro-

lyte) is in favour of the author's choice of the linear concentration as independent variable in his equation.

It must be born in mind that WALDEN's relation as well as the relation $m \cdot \varepsilon = \text{const.}$ have been verified exclusively on solvents of comparatively low inductive capacity, below 25, and cannot, therefore, be directly extended on solvents of higher inductive capacity. It is obvious that for water the constant $m \cdot \varepsilon$ will assume a value between 80 and 100 ($m = 1$ to $1{\cdot}3$) which is greater than the average value determined from KRAUS and BRAY's experiments. On the other hand the extension of WALDEN's expression to water would giwe

$$80 \cdot v^{1/3} = 40$$

or $v = (1/2)^3 = 1/8$, for the dilution at which the minimum of α occurs, which cannot be verified, as no reliable measurements at so high a concentration as 8 normal are possible.

From this, purely formal, point of view KRAUS and BRAY's inference that the condition of the occurrence of a minimum is $m > 3$ is in better agreement with the observed facts than SACHANOW's[1] statement that the occurrence of a minimum of α is a general feature of all solvents and even of water.

It must be mentioned here that SACHANOW's investigations ran parallel to those of KRAUS, and that both authors arrived independently and about the same time at a practically identical empirical formula

$$\lambda^{2-n} v^{n-1} = \text{const.} \qquad (11)$$

to which they have given a different physical interpretation. KRAUS and BRAY deduced it from their formula (4′) and interpreted accordingly. SACHANOW,[2] on the other hand, starting from the fact, established by WALDEN, that at the minimum the polymerisation of the electrolyte begins, and from STEELE, ARCHIBALD and MAC INTOSH's[3] hypothesis that the increase of the molecular conductivity with concentration is intimately related with the formation of complex molecules, gave to these

---

[1] Zeitschr. f. Elektroch. 20. 532, 533 (1914).
[2] loc. cit.
[3] Zeitschr. physik. Chem. 55. 129 (1906).

facts a mathematical interpretation based on the application of the law of mass action, from which formula (11) could easily be deduced.

In conclusion, it must be emphasized that neither the considerations of KRAUS and BRAY nor those of SACHANOW are valid for the full extent of the dissociation curve. A mathematical expression which would sum up all the properties and peculiar points of this curve should be of the form

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = k_m (c_0^{1/3})^m + k_n (c_0^{1/3})^n + K \qquad (12)$$

where

$$m > 3 \text{ and } 3 > n > 0.$$

Finally, with regard to equation (9), $m \cdot \varepsilon = \text{const.}$, the dissociation function (12) will take the form

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = k_m (c_0^{1/3})^{\frac{a}{\varepsilon}} + k_n (c_0^{1/3})^n + K \qquad (12')$$

where, $a = 65$ to 70, is a universal constant for all solvents. For solvents of low inductive capacity the condition of a minimum value of function (12') will be given by the equation

$$c_0 = \left[\frac{k_n}{k_m} \cdot \frac{\varepsilon(3-n)}{a-3\varepsilon}\right]^{\frac{3\varepsilon}{a-\varepsilon n}}. \qquad (14')$$

Hence, the concentration at which the minimum occurs is the greater the greater the inductive capacity of the solvent.[1]

Thus, the electrolytic dissociation in water and non-aqueous solvents may be quite satisfactorily interpreted on basis of formula (12), *viz.*, (12'). This formula, however, cannot account for the occurrence of a maximum of molecular conductivity at very high concentrations in solvents of small inductive capacity, but this fact, as has been pointed out by all the investigators of non-aqueous solutions, must be occasioned by the increase of

[1] In solvents of low inductive capacity the dissociation at the minimum concentration is so small, that the concentration of undissociated molecules c can practically be substituted for the total concentration c.

the viscosity of the solution, and, obviously, cannot be expressed by a dissociation function.

The first term, $k_m (c_0^{1/3})^m$, applies to concentrated solutions, and becomes vanishingly small for dilute ones, which condition is easily fulfilled, for the exponent of the concentration is generally much greater than 1 $\left(\frac{m}{3} > 1\right)$. The term, $k_n (c_0^{1/3})^n + K$, on the other hand, applies to dilute solutions, on the other side of the minimum, and, as there the exponent of the concentration is a fraction $\left(\frac{m}{3} < 1\right)$, the value of

$$\frac{k_n (c_0^{1/3})^n}{k_m (c_0^{1/3})^m}$$

will continuously decrease with progressing concentration, and for high concentrations, will asymptotically approach zero; the total dissociation will thus be practically expressed by the term $k_m (c_0^{1/3})^m$. K, finally, is the constant of the mass action law which for non-aqueous solvents, especially those of low inductive capacity, is too small to be of great practical importance.

The condition of a minimum value of function (12) is given by the equation

$$(13) \qquad k_m (c_0^{1/3})^m (m-3) + k_n (c_0^{1/3})^n (n-3) - 3K = 0$$

where, obviously, $m - 3 > 0$ and $n - 3 < 0$.

By neglecting K, the concentration at which the minimum of conductivity occurs will be

$$(14) \qquad c_0 = \left[\frac{k_n}{k_m} \cdot \frac{3-n}{m-3}\right]^{\frac{3}{m-n}}.$$

A physical interpretation of the dissociation of electrolytes in water and non-aqueous solvents is given by the author in a paper on the »Application of Sir J. J. THOMSON's theory of the constitution of Atoms and Molecules to Chemistry» (K. Vet. Akad:s Arkiv f. Kemi 1915).

Tryckt den 15 september 1915.

Uppsala 1915. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 3. N:o 12.

Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften einiger Lösungen und ihrer Mischungen.

Von

Ingenieur ERIK ANDERSSON.

Mitgeteilt am 26. Mai 1915 durch S. ARRHENIUS und Å. G. EKSTRAND.

§ 1. Einleitung.

Die wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiete sind von S. ARRHENIUS[1] und C. BENDER[2] ausgeführt worden, und von ihren Abhandlungen stammen die wohlbekannten Gesetze betreffs »isohydrischer» und »korrespondierender» Lösungen. Da eine Fortsetzung der Untersuchungen dieser Forscher von praktischem Interesse sein würde, habe ich durch eine Erweiterung der oben erwähnten Gesetze die Beziehung zwischen verschiedenen physikalischen Eigenschaften einiger Lösungen und ihrer Mischungen zu finden versucht.

§ 2. Das Gesetz »isohydrischer» Lösungen.

Nach der Theorie von ARRHENIUS betreffs isohydrischer Lösungen wird die Dissoziation von zwei Lösungen bei ihrer

[1] S. ARRHENIUS, Wied. Ann. **30**, 51—76, 1887, Öfversigt af K. V. A:s Förh. 1888, N:o 4, S. 233, Ztschr. f. phys. Ch. **2**, 284, 1888.

[2] C. BENDER, Wied. Ann. **22**, 179—203, 1884.

Mischung nicht verändert, sobald die beiden Lösungen ein gemeinsames Ion und dies in gleicher Konzentration besitzen. Er hat gezeigt, dass diese theoretische Forderung für das spezifische elektrische Leitungsvermögen der Lösungen einwertiger Salze mit der Erfahrung übereinstimmt. Ich will jetzt zeigen, dass ein ähnliches Gesetz unter gewissen Voraussetzungen mit recht grosser Annäherung auch für andere Eigenschaften der Mischungen einiger unten angegebener Lösungen gültig ist.

§ 3. Berechnungen mit Hilfe eines erweiterten Gesetzes von »isohydrischen» Lösungen und deren Ergebnisse.

A. Spezifisches Gewicht.

Betrachten wir nun eine bestimmte Eigenschaft z. B. das spezifische Gewicht. Unser Gesetz würde dann aussagen, dass, wenn wir zwei Lösungen vom gleichen, spezifischen Gewicht mischen, so wird die Mischung dasselbe spezifische Gewicht behalten. Wie leicht zu ersehen, trifft das zu, sobald keine Volumenänderung beim Mischen vorkommt. — Die Konzentrationseinheiten können sowohl in Gramm-Äquivalenten pro Liter als in Gewichtsprozenten angegeben werden.

a) Konzentration in *Gramm-Äquivalenten pro Liter angegeben.*

Es seien zwei Lösungen von solcher Beschaffenheit, dass keine chemische Umsetzung bei Mischen stattfindet, die erste habe die Konzentration a Gramm-Äquivalente pro Liter, die zweite die Konzentration b. Wir mischen c Liter von der ersten mit d Liter von der zweiten. Die spezifischen Gewichte der beiden Lösungen seien S_1, dasjenige der Mischung S, und die Verminderung des Volumens bei der Mischung sei α Liter, so gilt offenbar für das Gewicht

$$S(c + d - \alpha) = S_1 . c + S_1 . d.$$

Setzen wir jetzt $\frac{a . c}{c + d} = x$ und $\frac{b . d}{c + d} = y$, so wird

$$S . \frac{c + d - \alpha}{c + d} = S_1 . \frac{x}{a} + S_1 . \frac{y}{b}.$$

Wenn $\alpha = 0$, so wird offenbar $S = S_1$ und

$$1 = \frac{x}{a} + \frac{y}{b}. \qquad (1)$$

Man kann demnach aus diesem Kriterium 1) schliessen, inwiefern die Voraussetzung erfüllt ist, dass die Mischung von zwei Lösungen vom gleichen spezifischen Gewicht dieselbe Eigenschaft unverändert behält.

Einige Versuche zeigten, dass beim Mischen von einer Na_2SO_4-Lösung vom spezifischen Gewicht 1,04288 und einer K_2SO_4-Lösung vom spezifischen Gewicht 1,04286 in gleichen Proportionen und im Verhältnis 1 zu 2 Mischungen von den spezifischen Gewichten 1,04290 und 1,04292 entstanden. Das berechnete spezifische Gewicht war 1,04287, was innerhalb der Versuchsfehler (etwa 0,00005) mit den gefundenen Werten übereinstimmt.

Hier unten habe ich einige von C. BENDER und E. H. ARCHIBALD ausgeführten Versuche mit Hilfe von Gleichung (1) berechnet. Die Bezeichnungen in den Tabellen sind dieselben wie in Gleichung (1). Die Werte von S, x und y erhalten wir direkt aus den benutzten Abhandlungen, während a und b aus den Angaben in besonderen daselbst gegebenen Tabellen graphisch ermittelt sind. Die Abweichung der in der letzten Kolumne stehenden Summe $\left(\frac{x}{a} + \frac{y}{b}\right)$ von (1) sagt aus, inwieweit die Gleichung (1) mit der Wirklichkeit übereinstimmt. Die Konzentration a bezieht sich in den unten gegebenen Tabellen immer auf den zuerst genannten, die Konzentration b auf den zweitgenannten Körper.

1. Mischungen aus NaCl und KCl bei 15° C.[1]

S	x	y	a	b	$\frac{x}{a} + \frac{y}{b}$
1,1526	2,00	1,75	4,014	3,505	0,9976
1,1212	2,00	1,00	3,155	2,747	0,9979
1,0870	2,00	0,1875	2,220	1,960	0,9966
1,1242	1,50	1,50	3,228	2,820	0,9955
1,0813	1,50	0,50	2,068	1,828	0,9994
1,1162	1,00	1,75	2,996	2,690	0,9844
1,0838	1,00	1,00	2,133	1,885	0,9993
1,0484	1,00	0,1875	1,217	1,087	0,9966

[1] C. BENDER, l. c.

2. Mischungen aus K_2SO_4 und Na_2SO_4 bei 18° C.[1]

S	x	y	a	b	$\frac{x}{a}+\frac{y}{b}$
1,00256	0,01250	0,02525	0,0356	0,0384	1,0087
1,00354	0,02500	0,02525	0,0484	0,0530	0,9950
1,00577	0,0500	0,03365	0,0802	0,0874	1,0084
1,00690	0,0500	0,05050	0,0966	0,1042	1,0022
1,01694	0,1250	0,12625	0,2402	0,2620	1,0023
1,02484	0,1250	0,2525	0,3560	0,3880	1,0022
1,02777	0,1667	0,2525	0,3994	0,4350	0,9978
1,03060	0,2083	0,2525	0,4414	0,4801	0,9978
1,03300	0,2479	0,2498	0,4762	0,5192	1,0016
1,03331	0,2500	0,2525	0,4804	0,5240	1,0025
1,03809	0,2479	0,3329	0,5523	0,6036	1,0037

3. Mischungen aus $CuSO_4$ und K_2SO_4 bei 18° C.[1]

S	x	y	a	b	$\frac{x}{a}+\frac{y}{b}$
1,00322	0,0200	0,0200	0,0374	0,0444	0,9853
1,00395	0,0250	0,0250	0,0460	0,0548	0,9997
1,00527	0,03333	0,0333	0,0614	0,0734	0,9969
1,00591	0,0375	0,0375	0,0690	0,0824	0,9989
1,00707	0,04545	0,04545	0,0826	0,0990	1,0093
1,00783	0,0500	0,0500	0,0916	0,1095	1,0025
1,01271	0 0833	0,0833	0,1520	0,1790	1,0134
1,01694	0,1111	0,1111	0,2046	0,2401	1,0057
1,02503	0,1667	0,1667	0,3060	0,3586	1,0097
1,03000	0,2000	0,2000	0,3684	0,4320	1,0059
1,03720	0,2500	0,2500	0,4616	0,5390	1,0054

Die Abweichungen der Werte $\left(\frac{x}{a}+\frac{y}{b}\right)$ von der Einheit lassen sich aus der Grösse der Versuchsfehler erklären, welche in der ersten Tabelle $\pm$ 0,0003 und in den letzten $\pm$ 0,00005 für die

[1] E. H. Archibald, Transactions of the Nova Scotian Institute of Science, Vol. IX, Session 1897—98.

spezifischen Gewichte betragen. Die Konzentrationen von a und b konnte ich nicht näher als auf das dritte Dezimal bestimmen, und dadurch entstehen beträchtliche Fehler. In den Fällen, da die Abweichungen von 1 besonders gross sind, sind wir berechtigt vorauszusetzen, dass Bestimmungsfehler vorliegen, z. B. in der dritten Reihe von unten in der Tabelle über Mischungen aus NaCl und KCl.

b) Konzentration in *Gewichtsprozenten* angegeben.

Wenn wir die Konzentrationen a, b, x, y in Gewichtsprozent und c, d in Gramm rechnen, und die Volumenänderung, die beim Mischen von zwei Lösungen der vorher erwähnten Eigenschaft stattfindet, α cm^3 sei, so erhalten wir für die Volumen

$$\frac{c}{S_1} + \frac{d}{S_1} = \frac{c+d}{S} + \alpha;$$

$x = \frac{a.c}{c+d}$; $y = \frac{b.d}{c+d}$; wenn $\alpha = 0$, so wird $S = S_1$ und

$$1 = \frac{x}{a} + \frac{y}{b}. \qquad (1)$$

Dass auch in diesem Falle die Gleichung (1) ziemlich gut mit der Wirklichkeit übereinstimmt, will ich durch einige mit ihrer Hilfe berechneten Versuche, die von mir und A. C. D. RIVETT ausgeführt worden sind, zeigen.

4. Mischungen aus NaCl und KCl bei 15° C.

S	x	y	a	b	$\frac{x}{a} + \frac{y}{b}$
1,0712	5,12	5,09	9,71	10,78	0,9995
1,0733	7,17	3,13	9,99	11,09	0,9999

5. Mischungen aus KCl und Zucker bei + 18° C.[1]

S	x	y	a	b	$\frac{x}{a}+\frac{y}{b}$
1,056	0,990	12,051	8,52	13,70	0,996
1,091	1,612	19,159	13,66	21,66	1,003
1,099	4,769	15,923	14,82	23,38	1,003
1,078	6,513	8,397	11,78	18,74	1,000

6. Mischungen aus NaCl und Zucker bei + 18° C.[1]

1,038	0,741	8,194	5,00	9,47	1,014
1,109	2,736	21,305	14,75	25,54	1,020
1,096	3,661	16,351	13,00	22,73	1,001
1,083	4,484	11,936	11,28	19,90	0,997

7. Mischungen aus KBr und Zucker bei 18° C.[1]

1,098	2,301	19,072	13,04	23,16	1,000
1,120	6,877	15,490	15,45	27,90	1,000
1,097	8,299	7,685	12,94	22,53	0,976

8. Mischungen aus $BaBr_2$ und Zucker bei 18° C.[1]

1,053	2,256	7,851	5,84	13,01	1,014
1,132	3,773	21,949	13,80	30,45	0,995
1,153	7,394	18,025	15,85	34,68	0,986

9. Mischungen aus KNO_3 und Zucker bei 18° C.[1]

1,057	1,220	12,228	8,79	13,91	1,018
1,095	2,254	19,231	14,29	22,53	1,011
1,086	8,184	7,698	13,02	20,50	1,004

10. Mischungen aus K_2SO_4 und Zucker bei 18° C.[1]

1,038	0,741	7,669	4,65	9,47	1,012
1,075	1,310	15,420	9,00	18,05	1,002
1,088	4,563	11,881	10,52	21,00	0,999

[1] A. C. D. Rivett, Medd. fr. K. Vetensk. Nobelinstitut, B:d 2, N:r 9, 1911.

Wie zu erwarten, fallen die Resultate hier am günstigsten aus, wenn die Körper der gemischten Lösungen gleichmässig dissoziiert sind. In der Tabelle 4 sind die spezifischen Gewichte auf 0,0001 bestimmt, und sind also die gefundenen Werte in guter Übereinstimmung mit der Wirklichkeit. In den Tabellen über die spezifischen Gewichte der Mischungen aus Zucker und verschiedenen Salzen habe ich $\left(\frac{x}{a}+\frac{y}{b}\right)$ nicht näher als auf das dritte Dezimal berechnet, weil ein Fehler von einer Einheit von S eine Änderung in $\left(\frac{x}{a}+\frac{y}{b}\right)$ von 0,01—0,02 bewirkt. Da das spezifische Gewicht auf 0,001 richtig ist, scheint also demnach die Gesetzmässigkeit innerhalb der Versuchsfehler zuzutreffen.

B. **Spezifisches elektrisches Leitungsvermögen.**

Für die hier folgenden physikalischen Eigenschaften kann man nicht die theoretische Voraussetzung der Gleichung (1) zeigen. Für das spezifische elektrische Leitungsvermögen sind wir jedoch im Stande aus den Versuchen von Professor ARRHENIUS zu schliessen, dass die Gleichung (1) für nicht all zu konzentrierte Lösungen in Übereinstimmung mit der Wirklichkeit steht. In einer, BENDER's Messungen entnommenen, Tabelle will ich unten prüfen, inwieweit dieselbe Gesetzmässigkeit für konzentrierte Lösungen zutrifft. — Das spezifische elektrische Leitungsvermögen k ist in Siemens-Einheiten und die Konzentrationen a bsw. b in Gramm-Äquivalenten pro Liter ausgedrückt.

11. Mischungen aus NaCl und KCl bei + 18° C.[1]

$k \cdot 10^{-8}$	x	y	a	b	$\frac{x}{a}+\frac{y}{b}$
291	0,25	0,094	0,365	0,296	1,0050
436	0,25	0,25	0,575	0,456	0,9833
1471	0,25	1,50	2,635	1,642	1,0084
442	0,50	0,094	0,583	0,462	1,0605
814	0,50	0,50	1,200	0,878	0,9863
1600	0,50	1,50	3,020	1,811	0,9938
776	1,00	0,094	1,132	0,831	0,9962
1458	1,00	1,00	2,598	1,627	0,9994
1832	1,00	1,50	3,932	2,124	0,9605
1332	1,50	0,50	2,274	1,462	1,0016

[1] C. BENDER, l. c.

Wenn die obigen Mischungen genau der Gleichung (1) folgten, so würden die Werte der letzten Kolumne gleich 1 sein. Wie wir aus derselben ersehen, scheint dies jedoch im allgemeinen nicht der Fall zu sein. Dies rührt wohl meistens von Bestimmungsfehlern her. In der Zeit, wo diese Versuche ausgeführt wurden, konnte man das elektrische Leitungsvermögen nicht so genau bestimmen wie jetzt. Der Fehler konnte bis zu 1 Prozent erreichen, was auch im Werte $\left(\frac{x}{a}+\frac{y}{b}\right)$ der Fall ist. Aus mehreren der hier oben stehenden Ziffern ersieht man ohne weiteres, dass die Werte recht fehlerhaft sein müssen. Wenn wir z. B. die Ziffer für $k \cdot 10^{-8} = 442$ betrachten, können wir wohl behaupten, dass sich da wahrscheinlich ein schwerer Druckfehler eingeschlichen hat. Die Abweichungen von der Einheit sind ganz unsystematisch und fallen nach beiden Richtungen.

Wenn es sich darum handelt, die Gleichung (1) für das spezifische elektrische Leitungsvermögen zu verwenden, kann man nicht sehr genaue Werte erwarten, wenn solche Konzentrationen, die in der Nähe des Maximumpunktes liegen, berechnet werden (Beispiel: $k \cdot 10^{-8} = 1832$). Über den Maximumpunkt darf man niemals gehen, weil man für jeden Wert des elektrischen Leitungsvermögens zwei Werte der Konzentration bekommt, und es unmöglich zu bestimmen ist, welchen von diesen man anwenden soll.

C. Oberflächenspannung.

Unten will ich einige Beispiele der Oberflächenspannung mit Hilfe von Gleichung (1) zu berechnen versuchen, um zu erfahren, inwieweit dieselbe für diese Eigenschaft mit der Wirklichkeit übereinstimmt. Die experimentellen Untersuchungen sind von O. ROTHER ausgeführt worden.[1]

[1] O. ROTHER, Wied. Ann. 21, 576—615, 1884.

12. Mischungen aus K_2SO_4 und Na_2SO_4 bei 15° C.[1]

k	x	y	a	b	$\frac{x}{a}+\frac{y}{b}$
7,416	0,1941	0,2398	0,406	0,457	0,9928
7,433	0,1973	0,3702	0,536	0,602	0,9831
7,451	0,1983	0,5040	0,664	0,750	0,9706
7,470	0,4066	0,4998	0,794	0,913	1,0595
7,539	0,6220	0,7785	1,260	1,540	0,9992

13. Mischungen aus NaCl und KCl bei 15° C.[1]

7,477	0,4431	0,3418	0,855	0,790	0,9509
7,607	0,9055	0,7055	1,697	1,570	0,9778
7,600	0,4412	1,0911	1,652	1,527	0,9816
7,622	1,4203	0,3431	1,795	1,662	0,9983
7,734	0,9078	1,4944	2,534	2,351	0,9938

In diesen Tabellen sind die Änderungen von k, d. h. der Oberflächensspannung in Milligramm pro Millimeter, mit der Konzentration, Gramm-Äquivalente pro Liter, sehr gering; deshalb haben die Versuchsfehler einen relativ grossen Einfluss, und die Abweichungen der Werte $\left(\frac{x}{a}+\frac{y}{b}\right)$ von 1 erreichen bisweilen mehrere Prozent. Jedenfalls kann man keinen systematischen Gang in diesen Ziffern bei wachsender Konzentration $(x+y)$ bemerken; die Gesetzmässigkeit scheint demnach innerhalb der Versuchsfehler zuzutreffen.

D. **Temperaturausdehnung.**

14. Mischungen aus NaCl und KCl.[2]

α_{20-25}	x	y	a	b	$\frac{x}{a}+\frac{y}{b}$
0,001174	0,50	0,0938	0,575	0,727	0,9986
0,001208	0,50	0,1875	0,653	0,844	0,9880

[1] O. Rother, Wied. Ann., l. c., S. 598—602.
[2] C. Bender, l. c.

α_{20-25}	x	y	a	b	$\frac{x}{a}+\frac{y}{b}$
0,001275	0,50	0,3750	0,810	1,083	0,9636
0,001297	0,50	0,5000	0,860	1,160	1,0124
0,001376	0,50	0,7500	1,057	1,434	0,9960
0,001543	0,50	1,5000	1,575	2,269	0,9786

Wenn hier v_{20} = das Volumen bei + 20° C. und Δv_{20-25} = die Volumenzunahme der Lösung bei + 20−25° C. ist, so ist der Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20-25} = \frac{\Delta v_{20-25}}{v_{20}}$. Die Konzentration ist in Gramm-Äquivalenten pro Liter ausgedrückt.

Betreffs der Berechnungen kann etwa dieselbe Bemerkung gemacht werden, wie oben betreffs der Daten bezüglich der Oberflächenspannung.

E. Gefrierpunktserniedrigung.

Zwischen der Gefrierpunktserniedrigung und der Konzentration herrschen bei den hier behandelten Lösungen nicht so grosse Regelmässigkeiten wie für die oben behandelten physikalischen Eigenschaften; eine nähere Untersuchung betreffs der Gültigkeit der Gleichung (1) ist deshalb in diesem Falle besonders interessant. In der Arbeit von A. C. D. RIVETT haben wir ein ausgezeichnetes Untersuchungsmaterial, und alle unsere Beispiele ausser dem ersten sind seiner Abhandlung entnommen.

15. Mischungen aus K_2SO_4 und Na_2SO_4.[1]

Δ	x	y	a	b	$\frac{x}{a}+\frac{y}{b}$
0,2284	0,050	0,050	0,100	0,100	1,0000
0,4324	0,100	0,100	0,200	0,200	1,0000
0,6246	0,150	0,150	0,300	0,300	1,0000
0,8096	0,200	0,200	0,398	0,400	1,0025
1,1604	0,300	0,300	0,595	0,6034	1,0014
1,3300	0,350	0,350	0,692	0,7048	1,0024

[1] E. H. ARCHIBALD, Transactions of the Nova Scotian Institute of Science, Vol. X, Session 1898—99.

16. Mischungen aus KBr und Zucker.[1]

Δ	x	y	a	b	$\frac{x}{a}+\frac{y}{b}$
2,227	2,301	19,072	7,41	26,88	1,021
3,548	3,503	25,809	11,38	35,64	1,032
3,529	4,473	22,841	11,32	35,52	1,038
3,526	6,877	15,490	11,32	35,51	1,044
3,199	8,299	7,685	10,36	33,58	1,030

17. Mischungen aus KJ und Zucker.[1]

0,981	2,138	7,959	4,52	14,63	1,017
2,268	3,550	18,520	10,04	27,23	1,034
3,660	7,502	20,669	15,26	36,30	1,061
3,760	10,012	15,555	15,62	36,88	1,063
3,898	12,177	11,143	16,11	37,70	1,052

18. Mischungen aus KNO_3 und Zucker.[1]

1,244	1,220	12,228	4,04	17,60	0,997
2,264	2,254	19,231	7,96	27,18	0,995
2,951	8,184	7,698	10,89	32,03	0,992

19. Mischungen aus K_2SO_4 und Zucker.[1]

0,699	0,741	7,967	2,85	11,00	0,984
1,466	1,310	15,420	6,19	19,86	0,988
1,990	4,563	11,881	8,54	24,88	1,012

Die Konzentrationseinheiten in der Tabelle 15 sind Gramm-Äquivalente pro Liter und in den Tabellen 16—19 Gewichtsprozente. Wie leicht ersichtlich ist, sind hier die Abweichungen ausser für die Mischungen von K_2SO_4 und Na_2SO_4 weit grösser, als dass sie aus den Versuchsfehlern der Gefrierpunktserniedrigung Δ ($\pm$ 0,003°—0,005°) erklärt werden könnten. Wir müssen daher für diesen Fall die Gleichung (1) etwas abändern.

[1] A. C. D. Rivett, Medd. fr. K. Vetensk. Nobelinst., Bd 2, N:r 9, 1911.

Aus den obigen Berechnungen geht hervor, dass $\left(\frac{x}{a}+\frac{y}{b}=A\right)$ mit der Konzentration $(x+y)$ wächst. Wir können also schreiben

(1 a) $$A = 1 - B(x+y),$$

worin B ein Mittelwert ist, den wir aus der Gleichung

$$\Sigma(A-1) = B\Sigma(x+y)$$

finden können. In den jetzt folgenden Beispielen ist die neue Gleichung (1 a) angewandt, und wir können aus den erhaltenen Werten sehen, inwieweit die erwähnte Gesetzmässigkeit zutrifft. — Die Konzentration ist überall in Gramm-Molekülen pro Liter angegeben ausser in der Tabelle 20, wo sie in Gewichtsprozenten gegeben ist.

20. Mischungen aus KCl und Zucker. $B = 0{,}001137$.[1]

A	x	y	a	b	$A=\frac{x}{a}+\frac{y}{b}$	$A-B(x+y)$
1,296	0,990	12,051	2,85	18,25	1,007	0,992
2,311	1,612	19,159	4,98	27,56	1,019	0,995
3,671	2,438	25,989	7,79	36,35	1,028	0,996
3,680	3,107	23,101	7,81	36,40	1,033	1,003
3,741	4,769	15,923	7,93	36,76	1,034	1,010
3,862	6,513	8,379	8,18	37,47	1,020	1,003

21. Mischungen aus KCl und Zucker. $B = 0{,}02398$.[1]

1,296	0,1402	0,3717	0,388	0,574	1,008	0,996
2,311	0,2359	0,6108	0,689	0,902	1,019	0,999
3,671	0,3690	0,8571	1,098	1,236	1,029	1,000
3,680	0,4667	0,7562	1,100	1,238	1,035	1,006
3,741	0,7030	0,5114	1,118	1,252	1,037	1,008
3,862	0,9414	0,2639	1,155	1,280	1,021	0,992

[1] A. C. D. Rivett, l. c.

22. Mischungen aus KBr und Zucker. $B = 0{,}03260$.[1]

Δ	x	y	a	b	$A = \frac{x}{a} + \frac{y}{b}$	$A - B(x+y)$
2,227	0,2123	0,6119	0,656	0,878	1,020	0,993
3,548	0,3357	0,8601	1,040	1,209	1,034	0,995
3,529	0,4264	0,7572	1,034	1,205	1,040	0,999
3,526	0,6473	0,5070	1,033	1,204	1,048	1,010
3,199	0,7646	0,2463	0,938	1,129	1,033	1,000

23. Mischungen aus KJ und Zucker. $B = 0{,}05177$.[1]

0,981	0,1350	0,2439	0,282	0,454	1,015	0,995
2,268	0,2368	0,5992	0,653	0,890	1,036	0,993
3,660	0,5213	0,6956	1,033	1,234	1,071	1,008
3,760	0,6946	0,5235	1,060	1,257	1,072	1,009
3,898	0,8434	0,3745	1,099	1,289	1,058	0,995

24. Mischungen aus KNO_3 und Zucker. $B = -0{,}01849$.[1]

Δ	x	y	a	b	$A = \frac{x}{a} + \frac{y}{b}$	$A - B(x+y)$
1,244	0,1276	0,3777	0,412	0,554	0,992	1,000
2,264	0,2442	0,6154	0,829	0,888	0,988	1,004
2,951	0,8788	0,2442	1,153	1,070	0,974	0,995

25. Mischungen aus NaCl und Zucker. $B = 0{,}01403$.[1]

Δ	x	y	a	b	$A = \frac{x}{a} + \frac{y}{b}$	$A - B(x+y)$
0,990	0,1316	0,2487	0,288	0,458	1,000	0,995
2,310	0,2336	0,5996	0,673	0,902	1,011	0,999
3,729	0,3655	0,8484	1,077	1,250	1,018	1,001
3,796	0,5191	0,6906	1,097	1,266	1,019	1,002
3,884	0,6864	0,5238	1,118	1,284	1,021	1,004
3,967	0,8308	0,3778	1,143	1,304	1,016	0,999

[1] A. C. D. Rivett, l. c.

26. Mischungen aus NaBr und Zucker. $B = 0{,}02628$.[1]

d	x	y	a	b	$A = \frac{x}{a} + \frac{y}{b}$	$A - B(x+y)$
1,046	0,1500	0,2412	0,298	0,480	1,005	0,995
2,537	0,2882	0,6015	0,718	0,966	1,024	1,001
4,096	0,4523	0,8463	1,129	1,334	1,035	1,001
4,251	0,5780	0,7430	1,169	1,368	1,037	1,002
3,994	0,7373	0,4810	1,102	1,309	1,036	1,004
4,158	0,8628	0,3733	1,146	1,348	1,030	0,998

27. Mischungen aus $NaNO_3$ und Zucker, $B = 0{,}00982$.[1]

0,928	0,1245	0,2403	0,281	0,432	0,999	0,995
3,571	0,3580	0,8517	1,163	1,214	1,010	0,998
3,574	0,4673	0,7403	1,164	1,214	1,011	0,999
3,572	0,6507	0,5526	1,163	1,214	1,015	1,004
3,599	0,8540	0,3523	1,174	1,220	1,016	1,004

28. Mischungen aus LiCl und Zucker. $B = 0{,}02026$.[1]

2,577	0,2866	0,5864	0,688	0,975	1,017	0,999
4,372	0,4718	0,8305	1,100	1,396	1,024	0,998
4,192	0,5800	0,6516	1,060	1,354	1,028	1,003
3,862	0,6818	0,4299	0,988	1,280	1,026	1,003
4,414	0,8534	0,3546	1,110	1,405	1,021	0,997

29. Mischungen aus $MgCl_2$ und Zucker. $B = 0{,}02913$.[1]

0,960	0,0900	0,2388	0,194	0,445	1,000	0,990
2,350	0,1693	0,5840	0,446	0,914	1,019	0,997
3,941	0,2637	0,8422	0,685	1,297	1,034	1,002
4,094	0,3442	0,7316	0,705	1,332	1,037	1,006
3,745	0,4290	0,4777	0,658	1,254	1,033	1,006
3,957	0,5106	0,3658	0,687	1,302	1,024	0,998

[1] A. C. D. Rivett, l. c.

30. Mischungen aus $Mg(NO_3)_2$ und Zucker. $B = 0{,}05188$.[1]

Δ	x	y	a	b	$A = \frac{x}{a} + \frac{y}{b}$	$A - B(x+y)$
0,868	0,0782	0,2391	0,181	0,408	1,018	1,002
2,145	0,1449	0,5897	0,422	0,854	1,034	0,996
3,503	0,2255	0,8375	0,646	1,198	1,048	0,993
3,547	0,3116	0,6976	0,653	1,209	1,054	1,002
3,623	0,4104	0,5368	0,664	1,225	1,057	1,008
3,750	0,5143	0,3678	0,683	1,254	1,046	1,000

31. Mischungen aus $BaBr_2$ und Zucker. $B = 0{,}08241$.[1]

0,886	0,0799	0,2415	0,182	0,416	1,021	0,995
2,522	0,1437	0,7261	0,488	0,930	1,075	1,003
3,409	0,2241	0,8467	0,637	1,177	1,070	0,982
2,951	0,2868	0,6073	0,561	1,070	1,079	1,005
3,460	0,4112	0,5363	0,645	1,189	1,089	1,011
3,570	0,5086	0,3753	0,662	1,214	1,077	1,004

Die Versuchsfehler betragen nicht mehr als $\pm 0{,}002^\circ - 0{,}005^\circ$; der Fehler der Gleichung (1 a) ist demnach oft etwas grösser, als dadurch bedingt wird. Die Gefrierpunktserniedrigung der hier behandelten Lösungen ist jedoch sehr ungleichmässig, d. h. ist sehr schwer genau zu berechnen, und können wir daher die Resultate als befriedigend betrachten.

Ich habe bei der Berechnung der Gefrierpunktserniedrigungen sowohl Gramm-Moleküle pro Liter als Gewichtsprozente angewandt. Wir können jedoch hier keine grösseren Unterschiede daraus ersehen, es ist aber wahrscheinlich, dass wir die besten Werte bekommen, wenn die physikalischen Eigenschaften der einfachen Lösungen pro Konzentrationseinheit der zwei untersuchten Körper gleich sind.

§ 4. Das Gesetz »korrespondierender» Lösungen.

Ebenso wie Gleichung (1), welche der Beziehung bei »isohydrischen» Lösungen entspricht, kann man eine andere, welche

[1] A. C. D. Rivett, l. c.

die Bedingungen der von BENDER eingeführten, »korrespondierenden» Lösungen erfüllt, ableiten. Nach BENDER sind »korrespondierende» Lösungen solche, bei denen man die physikalischen Konstanten der Mischung aus denjenigen der Bestandteile nach der Gesellschaftsrechnung finden kann. Ich will jetzt zu zeigen versuchen, dass man eine ähnliche Berechnung sowohl ohne als mit Hilfe dieser Konstanten ausführen kann.

§ 5. Berechnungen mit Hilfe eines erweiterten Gesetzes von »korrespondierenden» Lösungen und deren Ergebnisse.

A. Spezifisches Gewicht.

Berechnen wir nun eine bestimmte Eigenschaft z. B. das spezifische Gewicht. Wir wollen dann versuchsweise annehmen, dass die oben erwähnten Regelmässigkeiten zutreffen, wenn die beiden Konzentrationen der einzelnen Lösungen gleich sind, d. h. gleich der Gesamtkonzentration der Mischung. Für das spezifische Gewicht kann man dabei jedoch nicht, was sonst oft der Fall ist, dasselbe als eine Summe der spezifischen Gewichte des gelösten Körpers und des Lösungsmittels ansehen. Es ist dann das einfachste, die aus Versuchen ermittelte Änderung des spezifischen Gewichtes zu betrachten, welche durch Zusatz zum Lösungsmittel hervorgerufen wird. Für das spezifische Gewicht bezeichnen wir mit μ also nicht das Gewicht pro Volumeneinheit von (Wasser + dem gelösten Körper), sondern nur die durch den Zusatz des gelösten Körpers verursachte Gewichtsvermehrung pro Volumeneinheit Lösung. μ ist infolgedessen gleich dem um das spezifische Gewicht (1) des Wassers verminderten, spezifischen Gewicht S der Lösung $\therefore \mu = S - 1$. Wenn man jetzt mit BENDER von der Volumenänderung bei der Mischung absieht, erhält man

$$\mu = \frac{x \cdot \mu_1 + y \cdot \mu_2}{x + y}. \tag{2}$$

Hier sind μ_1 und μ_2 die der Konzentration $(x + y)$ entsprechenden in vorher erwähnter Weise ermittelten spezifischen Gewichte

der beiden einzelnen Lösungen. Sie sind mit Hilfe von besonderen in der angewandten Abhandlung stehenden Tabellen berechnet.

Dass die Gleichung (2) recht genau mit der Wirklichkeit übereinstimmt, will ich unten mit einigen Beispielen zeigen. x und μ_1 beziehen sich auf die Lösung des erstgenannten, y und μ_2 auf diejenige des zweitgenannten Körpers.

32. Mischungen aus NaCl und KCl bei 15° C.[1]

Gefundenes μ	x	y	μ_1	μ_2	Berechnetes μ
0,1526	2,00	1,75	0,1429	0,1621	0,1518
0,1212	2,00	1,00	0,1164	0,1317	0,1215
0,0870	2,00	0,1875	0,0858	0,0961	0,0868
0,1242	1,50	1,50	0,1164	0,1317	0,1241
0,0813	1,50	0,50	0,0788	0,0887	0,0813
0,1162	1,00	1,75	0,1069	0,1186	0,1143
0,0838	1,00	1,00	0,0788	0,0887	0,0838
0,0484	1,00	0,1875	0,0473	0,0530	0,0482

Obige Werte bleiben ausser in ein paar Fällen innerhalb der Grenze der Versuchsfehler ± 0,0003. Für $\mu = 0{,}1162$ können wir schliessen, dass sich ein erheblicher Fehler in die Werte eingeschlichen hat.

Das spezifische Gewicht wird oft durch Interpolationsformeln ausgedrückt, und wir erhalten dann unter den Bedingungen der Gleichung (2)

$$\mu_1 = k_1 x + k_2 x^2 + k_3 x^3 + \cdots$$

$$\mu_2 = q_1 y + q_2 y^2 + q_3 y^3 + \cdots$$

$$\mu = k_1 x + q_1 y + (k_2 x + q_2 y)(x + y) + (k_3 x + q_3 y)(x + y)^2 + \cdots \quad (2a)$$

Diese letzten Gleichungen (2) und (2a) sind unter gewissen Voraussetzungen vollständig dieselben wie Gleichung (1) und können auch leicht aus dieser abgeleitet werden. Gleichung (2)

[1] B. BENDER, l. c.

eignet sich dann dafür, das spezifische Gewicht zu bestimmen, wenn die Konzentrationen bekannt sind, während die Gleichungen (1) und (2a) verwandt werden, wenn man anstatt dessen die Konzentrationen sucht.

B. Die übrigen vorher berechneten physikalischen Eigenschaften.

Die Werte in der Tabelle 32 sind vorher mit Hilfe von Gleichung (1) berechnet (vgl. S. 3 Tabelle 1). Wenn wir die auf zwei verschiedene Weisen erhaltenen Resultate untereinander vergleichen, finden wir, dass, wenn die Gleichung (1) nahe zutrifft, dasselbe auch für Gleichung (2) gilt. Diese Übereinstimmung spricht dafür, dass wir ähnliche Ergebnisse auch für die anderen in dieser Arbeit behandelten physikalischen Eigenschaften verschiedener Mischungen erwarten können; die Gleichungen (2) und (2a) stimmen demnach in etwa demselben Grade wie Gleichung (1) mit der Wirklichkeit überein.

§ 6. Die praktische Anwendung der Gleichungen.

Die Gleichungen (1) und (2a) sind abgeleitet, um in der quantitativen Analyse angewandt zu werden. In vielen Fällen gelingt dies auch ausgezeichnet, in anderen aber trifft man einen Teil Schwierigkeiten. Ich will nun mit ein paar Beispielen aus den Tabellen zeigen, wie man verfahren muss, um die Gleichungen zu diesem Zweck anzuwenden.

$$x + y = 10{,}21 \text{ (siehe Tab. 4, } S = 1{,}0712).$$

Es ist dann: $\frac{x}{10{,}78} + \frac{y}{9{,}71} = 1$ (der gefundene Wert ist 0,9995).

Daraus berechnet man: $y = 5{,}04$ %, anstatt des gegebenen 5,09 %.

$x = 5{,}17$ %, anstatt des gegebenen 5,12 %.

Die Summe $(x + y)$ betrachten wir, als wäre sie in chemischer Weise bestimmt. Es ist aus den Ziffern ersichtlich, dass ein

Fehler in $\left(\frac{x}{a}+\frac{y}{b}\right)$ von 0,0005 etwa 0,1 % Fehler entspricht, wenn wir nur die Konzentrationen der Lösungen suchen, aber etwa 1 %, wenn wir die gelösten Körper in Gramm ausgedrückt haben wollen. Die Werte sind jedoch so gut, dass wir die Methode in der praktischen, quantitativen Analyse verwenden können, und es scheint also, als ob wir im Stande seien, Analysen von Alkalien in dieser Weise auszuführen.

Ein zweites Beispiel entnehmen wir der Tabelle 5, $S = 1{,}099$

$$x + y = 20{,}77$$

$$\frac{x}{14{,}82} + \frac{y}{23{,}38} = 1 \text{ (der gefundene Wert} = 1{,}003)$$

$x = 4{,}66$ %, anstatt des gegebenen 4,77 %

$y = 16{,}03$ %, anstatt des gegebenen 15,92 %.

Trotzdem der Fehler von $\left(\frac{x}{a}+\frac{y}{b}\right)$ hier sechs Mal so gross wie im ersten Beispiele ist, ist jedoch der Fehler der gesuchten Konzentration ungefähr derselbe wie dort. Dies ist ja auch zu erwarten, weil der Unterschied zwischen den beiden Eigenschaften der Einzellösungen pro Konzentrationseinheit im letzten Falle bedeutend grösser als im ersten ist. Man hat demnach diesen Umstand in Betracht zu ziehen, wenn man gute Resultate erzielen will.

Wenn der genannte Unterschied nicht genügend gross ist, so kann man doch manchmal durch eine andere Behandlung des Problemes gute Werte erhalten. Man ist nämlich oft im Stande, ebenso leicht eine von den Unbekannten wie ihre Summe durch chemische Analyse zu bestimmen, und man kann danach eine Gleichung mit einer Unbekannten aufstellen, z. B. Tabelle 2, $S = 1{,}03331$, wo wir x als bekannt annehmen:

$$\frac{0{,}25}{0{,}4804} + \frac{y}{0{,}5240} = 1 \text{ (der gefundene Wert} = 1{,}0025)$$

$y = 0{,}2513$ Gramm-Äquivalente pro Liter, anstatt des gegebenen 0,2525 (Gramm-Äquivalente pro Liter).

Aus diesem Beispiel geht hervor, dass wir ein sehr gutes Resultat bekommen haben, was ja auch zu erwarten ist, trotzdem die Werte von a und b für gleiche spezifische Gewichte fast gleich sind.

Man kann diese Methode ausser zu diesem Zwecke auch dazu anwenden, chemische Analysen zu kontrollieren. Hierfür kann sowohl Gleichung (1) als Gleichung (2) verwandt werden, und in der Regel ist es vielleicht am besten, die erhaltenen Werte mit Hilfe von beiden zu prüfen. Geben die beiden Gleichungen nahezu dasselbe Resultat, und sind die physikalischen Eigenschaften der gelösten Körper annähernd mit den Konzentrationen proportional, so kann man ziemlich sicher sein, dass die erhaltenen Werte in Übereinstimmung mit der Wirklichkeit sind.

Um chemische Analysen von Lösungen mit mehreren Körpern kontrollieren zu können, müssen wir annehmen, dass die Gleichungen auch für diese Fälle gelten. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Voraussetzung richtig ist. Wenn dann die physikalischen Eigenschaften der gemischten Lösungen pro Konzentrationseinheit sehr verschieden sind, so ist man im Stande recht verwickelte Analysen in den angegebenen Weisen auszuführen, indem man mehrere Gleichungen mit mehreren Unbekannten aufstellt.

Um diese Rechnungen praktisch auszuführen, kann man die Methode der sukzessiven Annäherungen benutzen, zu welchem Zweck man Vergleichstabellen berechnet. Man nimmt dann erst eine annähernd richtige Konzentration an, sucht mit Hilfe dieser und der Vergleichstabelle die Abweichung heraus und kann danach durch Ausführung derselben Rechenoperation mit einem verbesserten Werte das richtige Resultat finden. Wenn nötig hat man dazu eine Neuberechnung mit einer dritten Annäherung auszuführen.

Manchmal ist es bequemer die Abweichung aus graphischen Darstellungen der betreffenden Eigenschaften zu ermitteln. Dabei kommt man sogleich zum erwünschten Resultat.

§ 7. Schlussfolgerungen.

Ich habe hier mit Hilfe von zwei Gleichungen das Verhältnis zwischen den physikalischen Eigenschaften einiger Lösungen und

ihrer Mischungen auszudrücken versucht. Dabei habe ich folgende Ergebnisse erhalten.

1) Die untersuchten Lösungen, welche gleichmässig dissoziiert sind, folgen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler dem Gesetz der Gleichung (1) betreffs folgender physikalischer Eigenschaften: spezifisches Gewicht, spezifisches elektrisches Leitungsvermögen, Oberflächenspannung, Temperaturausdehnung und Gefrierpunktserniedrigung.

Es scheint also demnach, als ob das Gesetz von den »isohydrischen» Lösungen mit Vorteil in vielen Fällen benutzt werden könnte, in welchen seine Gültigkeit bisher nicht durch Experimente gezeigt worden ist.

2) Die spezifischen Gewichte von Mischungen aus Zucker und verschiedenen Salzen, bei denen die Dissoziation gar nicht gleich ist, können jedoch ohne weiteres mit Hilfe von Gleichung (1) berechnet werden.

Daraus geht hervor, dass die oben erwähnte Bedingung für die Gültigkeit der Gleichung (1) nicht notwendig ist, um die Gleichung (1) in diesem Falle anwenden zu können. Es ist vielmehr dazu nur erforderlich, dass beim Mischen der zwei Einzellösungen keine erhebliche Volumenveränderung stattfindet.

3) Die Gefrierpunktserniedrigung von Mischungen aus Zucker und verschiedenen Salzen, bei denen diese Eigenschaft pro Konzentrationseinheit, besonders für Zucker, mit der Konzentration sehr veränderlich ist, habe ich durch eine Gleichung (1 a), die eine Abänderung der Gleichung (1) ist, auszudrücken versucht. Diese Gleichung (1 a) scheint in den meisten Fällen innerhalb der Versuchsfehler zuzutreffen.

4) Die, mit Hilfe der für sogenannte »korrespondierende Lösungen» gültigen Gleichung (2), berechneten Beispiele stimmen ungefähr ebenso gut mit der Wirklichkeit als die aus der Gleichung (1) erhaltenen Werte, dass man es wagen darf, im allgemeinen dieselben Schlüsse für sie wie für Gleichung (1) zu ziehen.

5) Die abgeleiteten Gleichungen können praktische Bedeutung dadurch erhalten, dass sie in der quantitativen Analyse angewandt werden. Inwieweit dies möglich ist, ist nicht aus den hier untersuchten Fällen zu ersehen. Weitere Versuche zur Beleuchtung dieser Frage sind erwünscht.

6) In dieser Arbeit sind nur einige wenige Eigenschaften behandelt worden, doch ist es wohl kaum zweifelhaft, dass die

Gleichungen auch für andere physikalische Eigenschaften gute Resultate ergeben.

Zum Schluss fühle ich mich an dieser Stelle verpflichtet, dem Professor Herrn SVANTE ARRHENIUS für die mir gütigst erteilten wertwollen Ratschläge und für sein grosses Interesse bei der Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Tryckt den 18 oktober 1915.

Uppsala 1915. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 3. N:o 13.

Viskosität und Hydratation kolloidaler Lösungen.

Von

SVANTE ARRHENIUS.

(Mit einer Figur im Texte.)

Vorgelegt am 27. Oktober 1915.

1. Einleitung.

Die Bestimmung des Hydratationsgrades von gelösten Körpern hat seit langer Zeit das Interesse der Chemiker gefesselt. Trotzdem ist man noch nicht zu eindeutigen Ergebnissen gelangt. Ausgenommen seien dabei einige wenige Hydrate z. B. von H_2SO_4 deren Existenz man durch Gefrierpunktsbestimmungen nachgewiesen hat.[1] Der neueste Versuch in dieser Richtung stammt von HATSCHEK,[2] dessen Berechnungsweise von Frl. HARRIETTE CHICK[3] nachher auf ihre Messungen angewandt worden ist.

Herr HATSCHEK hat für diese Berechnung die Viskosität benutzt. In der Tat wäre es vorzüglich, wenn man die Viskosität, die mit einfachen Mitteln zu messen ist, für diesen Zweck verwenden könnte. Wenn man aber zu solchen Folgerungen

[1] Betreffs der Literatur auf diesem Gebiet vgl.: S. ARRHENIUS, Theorien der Chemie 2 Aufl., S. 19—39. Leipzig 1909.

[2] E. HATSCHEK, Kolloid-Zeitschrift **11**, 284, 1912.

[3] HARRIETTE CHICK, Biochemical Journal **8**, 271, 1914.

geleitet wird, als dass ein Gramm eines Proteins wie Euglobulin 5,8 oder ein Gramm Natrium-Caseinat 8,6 Gramm Wasser in Lösung bei 25° C. binden, so muss man doch sagen, dass diese Resultate höchst zweifelhaft vorkommen, da ja die am meisten hygroskopischen Salze wie Chlormagnesium (in $MgCl_2 + 12\,H_2O$) nur in Verbindungen mit höchstens 2,3 Gramm Wasser pro Gramm Salz und das nur bei niedrigen Temperaturen (für $MgCl_2$ unter — 16,8) bekannt sind.

Es wäre für die Orientierung auf diesem Gebiet sehr günstig, wenn man die Viskosität einer kolloidalen Lösung bei verschiedenen Konzentrationen gemessen hätte, die nicht Wasser bindete. Man führt wohl an, dass BANCELIN solche Messungen über die Reibung von Aufschwemmungen von Gummigutta ausgeführt hat und dabei in Einklang mit Formeln von EINSTEIN und HATSCHEK gefunden hat, dass die Viskosität bei gegebener Temperatur von der Tropfengrösse unabhängig und nur von der Konzentration der Aufschwemmung, der sie proportional sein sollte, abhängig ist. Die höchste Konzentration ist dabei nur 2,11 Prozent und die entsprechende Viskosität nur 5,7 Prozent höher als diejenige des Wassers, was einigermassen der Formel von EINSTEIN entspricht. Das Intervall ist viel zu klein, um die erwähnte Proportionalität nachzuweisen. So z. B. würde eine von mir gefundene empirische Formel, wonach der Logarithmus der Viskosität proportional der Konzentration zunimmt, ebenso gut oder noch etwas besser mit den Daten BANCELIN's übereinstimmen, wie die Formel EINSTEIN's.

Unter solchen Umständen war es sehr glücklich, dass ein Kolloid, nämlich kolloidaler Schwefel, untersucht wurde, der in hochkonzentrierter Lösung sich darstellen lässt, wie dies sehr eingehend in ODÉN's Arbeit geschah.[1] Dabei zeigte es sich, dass teils die Viskosität mit der Feinheit der aufgeschwemmten Teilchen zunimmt, teils auch dass, ebenso wie bei Lösungen von nicht-kolloidalen Körpern die Viskosität schneller als proportional der Konzentration zunimmt. Jene Tatsache wollte Hr. HATSCHEK so deuten, dass die Schwefelteilchen mit einer Wasserhaut von (bei konstanter Temperatur) bestimmter Dicke sich bekleiden, welche Wasserhaut von den Schwefelteilchen mitgeschleppt wird. Die zweitgenannte Abweichung von den EINSTEIN'schen und HATSCHEK'schen Formeln will Hr. HAT-

[1] SVEN ODÉN, Nova Acta reg. soc. sci. Upsaliensis (4) 3 N:o 4, S. 103 1913.

SCHEK als Folge von Störungen im Kapillarviskosimeter angesehen haben — eine Erklärung die wohl kaum ernstlich genommen werden kann.

Wie oben angedeutet, habe ich schon 1887 bei Versuchen über den Zusammenhang zwischen Viskosität, η, und Konzentration (dabei wurde die Volumskonzentration zu Grunde der Rechnung gelegt) folgende Formel mit recht gutem Erfolg benutzt:

$$\log \eta = \nu_1 \log \eta_1 + \nu_2 \log \eta_2 + \nu_3 \log \eta_3. \qquad (1)$$

ν_1 ist die Volumskonzentration von einem gelösten Stoff, ν_2 diejenige eines zweiten gelösten Stoffes und ν_3 diejenige des Lösungsmittels. η_1, η_2 und η_3 sind für die drei Stoffe charakteristische Konstanten, die letzte ist offenbar, da $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 = 1$, gleich der Viskosität des Lösungsmittels. Wenn man diese bei der Versuchstemperatur gleich 1 setzt, was sehr gebräuchlich ist, fällt das letzte Glied weg. Man findet danach für die Lösung eines Körpers, dass der Logarithmus der Viskosität proportional dem Gehalt (in Volumsprozenten) ist.

Dies gilt für verdünnte Lösungen. Bei wässerigen Lösungen von höheren Konzentrationen steigt die Viskosität im Allgemeinen schneller als nach dieser Formel. Ich veranlasste deshalb Hrn. KENDALL zu untersuchen, ob die Abweichungen der Beobachtungen von der genannten Formel vielleicht nicht darauf zurückzuführen wären, dass die Konzentration nicht in zweckmässiger Weise berechnet wurde. — Bekanntlich hat es sich häufig erwiesen, dass Berechnungen, die nach der molekularen Konzentration ausgeführt werden, die Regelmässigheiten klarer als bei Benutzung anderer Konzentrationseinheiten hervortreten lassen. — In der Tat gelang es auch Hrn. KENDALL[1] nachzuweisen, dass die genannte Formel bei Mischungen von nicht-assoziierten Körpern und bei Lösungen von nicht-assoziierten Körpern bis zu den höchsten molekularen Konzentrationen ausgezeichnete Resultate gibt.

2. Viskosität von Lösungen kolloidalen Schwefels.

Ich habe die von Hrn. ODÉN gegebenen Daten über die innere Reibung von kolloidalen Schwefellösungen nach dieser

[1] S. ARRHENIUS, Zeitschrift für physikalische Chemie 1, 285, 1887.

[2] JAMES KENDALL, Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2, N:o 25, 1913.

Formel berechnet. Bei der Ermittlung der molekularen Konzentration kann man die Anzahl der Schwefelmolekeln in der Totalanzahl vernachlässigen. Die Konzentration des Schwefels ist demnach der Schwefelmenge in 100 cc. proportional und der entsprechenden Wassermenge umgekehrt proportional. Das Volumen des Schwefels wurde aus dem von ODÉN angegebenen spezifischen Gewicht des in Lösung befindlichen Schwefels, das zwischen etwa 1,92 und 2,02 wechselt, ermittelt und daraus das Volumen des Wassers durch Abziehen des Schwefelvolumens von 100 gefunden. In dieser Weise erhielt ich die folgende Tabelle für amikroskopische Lösungen von Schwefel bei 25° C. (der niedrigsten Temperatur, die nicht mit Spuren von Koagulation verbunden war). Die Korrektionen für den Einfluss des gelösten Salzes wurden nach der oben erwähnten gut bewährten Formel nach REYHER's bei 25° C. ausgeführten Messungen eingeführt und stehen unter Korr. in der Tabelle. (Nebenbei sei erwähnt, dass die von Hrn. ODÉN angewandte Korrektionsmethode wohl nicht richtige Werte geben kann.) Ausserdem stehen darin aufgeführt zuerst die Konzentration in Anzahl Gramm Schwefel pro 100 cc. Lösung, danach unter Mol. Konz. die mit 100 multiplizierte molekulare Konzentration, erhalten durch Division der in der ersten Kolumme stehenden Grösse mit der entsprechenden Wassermenge (in cc. bei 16°) in 100 cc Lösung. Danach kommt die Viskosität η nach ODÉN's Angaben, weiter $\log(\eta : \eta_0)$, wo η_0 die Viskosität des Wassers bei der Versuchstemperatur darstellt. Danach kommt unter Korr. die Korrektion wegen des gelösten Kochsalzes und weiter der korrigierte Wert $\left(\log\frac{\eta}{\eta_0}\right)$ korr.

Daneben steht der berechnete Wert derselben Grösse, welche unter Annahme von Proportionalität zwischen molekularer Konzentration und $\log(\eta : \eta_0)$ besteht — in diesem Fall ist der Proportionalitätsfaktor $\vartheta = 0{,}0104$ ($\log\vartheta = 0{,}0172 - 2$). Danach kommt der berechnete Wert $\eta_{\text{ber.}}$ der Viskosität. Zuletzt steht die prozentische Differenz des beobachteten und berechneten η-Wertes.

In Fig. 1 sind die Werte von $\log(\eta : \eta_0)$ als Funktion des Prozentgehaltes, oder- im Falle des Schwefels- der Anzahl Gramm pro 100 cc, dargestellt.

---

[1] REYHER, Zeitschrift für physikalische Chemie 2, 744, 1888.

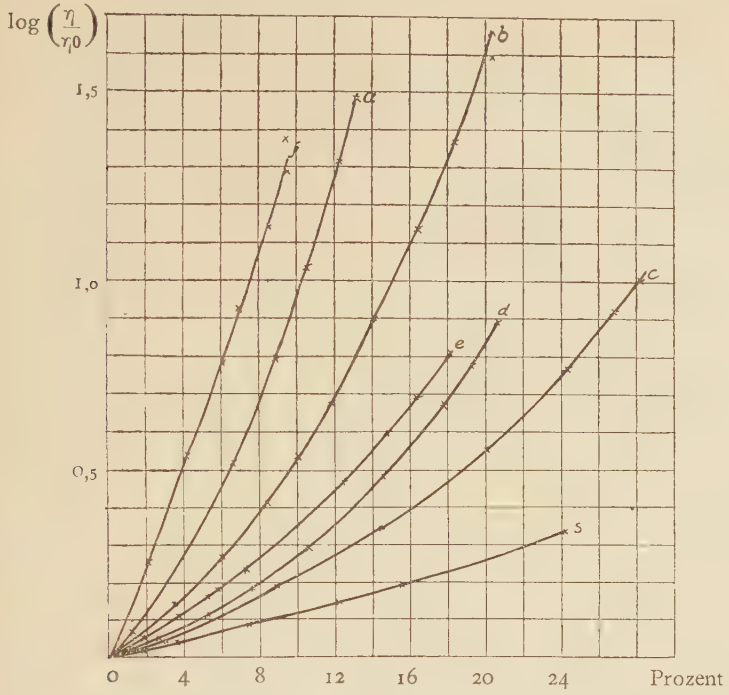


Fig. 1.

Viskosität von amikroskopischen Lösungen aus kolloidalem Schwefel bei 25° C.

Gramm pr. 100 cc	Mol. Konz.	η	$\log \frac{\eta}{\eta_0}$	Korr.	$\left(\log \frac{\eta}{\eta_0}\right)_{\text{korr.}}$	$\left(\log \frac{\eta}{\eta_0}\right)_{\text{ber.}}$	η ber.	Diff. in Proz.
48,28	64,54	0,04513	0,7027	0,0291	0,6736	0,6714	0,04490	— 0,5
30,72	36,57	0,02214	0,3934	0,0166	0,3768	0,3805	0,02233	+ 0,8
24,14	27,61	0,01784	0,2996	0,0128	0,2868	0,2872	0,01785	+ 0,1
15,36	16,68	0,01359	0,1814	0,0075	0,1739	0,1736	0,01358	— 0,1
7,68	8,00	0,01105	0,0916	0,0036	0,0880	0,0832	0,01093	— 1,1
3,84	3,92	0,00978	0,0385	0,0018	0,0367	0,0407	0,00987	+ 0,9
1,28	1,288	0,00926	0,0148	0,0006	0,0142	0,0134	0,00928	— 0,2
0	0	0,00895	—	—	—	0,00895	—	—

Die Daten für $\log (\eta : \eta_0)$ sind in Fig. 1 in der mit s bezeichneten Kurve graphisch dargestellt. Die in Fig. 1 angegebenen Werte der Koordinaten sind in diesem Fall zu verdoppeln.

Die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den beobachteten ist ganz unerwartet gut. Die kleinen Abweichungen, die vorhanden sind, zeigen gar keinen Gang. Sie betragen im Mittel nur 0,5 Prozent und sind eigentümlicher Weise besonders gering bei hohen Konzentrationen, die das Hauptinteresse bieten. Die Übereinstimmung beweist, dass die Berechnung von richtigen Voraussetzungen ausgeht, d. h. dass die Konzentration in zutreffender Weise ermittelt ist, was darauf beruht, dass die Menge des freien Wassers in einer der Wirklichkeit entsprechender Weise geschätzt ist. Nun wurde es bei dieser Schätzung vorausgesetzt, dass alles Wasser frei ist; wenn das nicht der Fall wäre, würde die Viskosität grösser bei den hohen Konzentrationen ausfallen, als die Rechnung zeigt. Zu denselben Schluss werden wir durch eine Berechnung der submikroskopischen Lösungen des Schwefels geführt. In diesem Fall war der Durchmesser der Schwelteilchen etwa 100 μμ, in den vorhin behandelten amikroskopischen Lösungen war er etwa 10 μμ.

Bei den Messungen der submikroskopischen Lösungen treten Störungen »durch Häutchenbildungen, Schwefelbelege etc. ein, wodurch falsche Werte erhalten werden» (l. c. S. 86). So viel Mühe sich auch Hr. ODÉN gegeben hat, diese »falschen Werte» zu entfernen, ist es ja nicht zu verwundern, dass die Versuchsfehler viel grösser sind als im vorhin behandelten Fall, was auch in der folgenden Tabelle hervortritt. $\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)_{40}$ bedeutet die relative Viskosität bei 40° C. u. s. w.

Viskosität von submikroskopischen Lösungen von kolloidalem Schwefel.

Gramm in 100 cc	Mol. Konz.	$\left(\log\frac{\eta}{\eta_0}\right)_{40}$	ber.	Diff. in Proz.	$\left(\log\frac{\eta}{\eta_0}\right)_{20}$	ber.	Diff. in Proz.	$\left(\log\frac{\eta}{\eta_0}\right)_{5}$	ber.	Diff. in Proz
50,03	67,72	0,5840	0,5849	+ 0,2	0,5675	0,5538	− 3,2	0,5531	0,5425	− 2,
25,02	28,76	0,2415	0,2485	+ 1,6	0,2330	0,2352	+ 0,5	0,2233	0,2305	+ 1,
12,51	13,38	0,1233	0,1155	− 1,8	0,1058	0,1094	+ 0,8	0,0985	0,1072	+ 2,
5,00	5,13	—	—	—	0,0341	0,0420	+ 1,9	0,0464	0,0411	− 1,

Ich habe in diesem Fall keine Korrektion für die Viskosität zufolge des Salzgehalts eingeführt, da der Salzgehalt teils sehr

gering war und teils auch einen konstanten Bruchteil der Schwefelmenge — nämlich 1,52 g Salz für je 100 g Schwefel — ausmachte. Demzufolge macht der Anteil des Salzes an dem $\log \frac{\eta}{\eta_0}$ einen bestimmten geringen Prozentsatz (0,92 bzw. 0,97 und 1,0 Prozent) des Totalwertes aus. Ich habe in diesem Fall die Werte für drei Temperaturen angeführt, um zu zeigen, dass bei der grössten ebensowohl wie bei der niedrigsten Konzentration positive und negative Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung vorkommen. Dies deutet darauf hin, dass die genannten Abweichungen innerhalb der Versuchsfehler fallen, dass also in diesem Fall wie bei den amikroskopischen Lösungen die Voraussetzungen bei den Berechnungen erfüllt sind, d. h. unter anderem, dass die Schwefelpartikelchen kein Wasser binden.

Es erscheint ja von vornherein äusserst unwahrscheinlich, dass Wasser an Schwefel gebunden sein könnte. Schwefel ist nicht in Wasser, dagegen in einigen Flüssigkeiten wie Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel u. s. w. löslich, welche nicht (in nennenswertem Grade) in Wasser löslich sind. Es ist danach natürlich anzunehmen, dass Schwefel keine Affinität an Wasser hat. Trotzdem nimmt HATSCHEK an, dass an den amikroskopischen Schwefelteilchen nicht weniger als 62 Prozent ihres Volumens Wasser gebunden ist, das von den Teilchen mitgeschleppt wird. Diese Annahme fusst auf einer nach der in der Kolloidchemie benutzten Theorie unwahrscheinlichen Hypothese von ODÉN,[2] wonach das Kochsalz in seinen Schwefellösungen an den Schwefelteilchen adsorbiert sein sollte. HATSCHEK sagt selbst: »Es ist, wie erwähnt, schwer zu verstehen, dass Natriumchlorid überhaupt adsorbiert wird, da es die Oberflächenspannung erhöht.» Sehr geringe bindende Kraft besitzt ebenfalls die Schlussweise, welche Hrn. ODÉN zu seine Hypothese führt. Er hat die Oberflächenspannung von Lösungen untersucht, die bis zu 45 Prozent Schwefel und 3,3 Prozent Chlornatrium enthielten, wobei das Verhältnis zwischen Schwefel und Chlornatrium stets dasselbe blieb (1 zu 0,0733). Gegen seiner Erwartung fand er, dass diese Lösungen dieselbe Oberflächenspannung zeigen wie reines Wasser. Daraus wäre er wohl berechtigt zu schliessen,

[1] HATSCHEK, Kolloid. Zeitschrift **11**, 283, 1912.

[2] SVEN ODÉN, Ztschr. f. physik. Ch. **80**, 735, 1912, Nova Acta etc. S. 107 1913. Die genannte Theorie kann natürlich sehr wenig der Wirklichkeit entsprechen.

dass der gelöste Schwefel die Oberflächenspannung etwa ebenso stark erniedrigt, wie das gelöste Chlornatrium sie erhöht (um ungefähr 7 Prozent in der stärksten Lösung). Anstatt dessen schliesst ODÉN, dass weder der Schwefel noch das Chlornatrium eine Einwirkung auf die Oberflächenspannung ausübt. Da es nun wohlbekannt ist, dass Chlornatrium eine merklich erhöhende Einwirkung ausübt, so wird er weiter zum Schluss geführt, dass das Chlornatrium aus der Lösung entfernt ist und zwar an die Schwefelteilchen adsorbiert. Nun schliesst HATSCHEK weiter, dass nachdem die amikroskopischen Schwefelteilchen eine grössere Reibung ausüben als die submikroskopischen, was seiner Formel für die Viskosität gegenspricht, so binden die Schwefelteilchen mit Hülfe des — gegen seine theoretische Anschauung — adsorbierten Chlornatriums eine Wasserhaut von 0,87 μμ Dicke. Dadurch sollten die Schwefel-Wasserteilchen einen um so grösseren Raum (bei konstanter Schwefelmenge) einnehmen, je kleiner ihr Durchmesser ist.

Bei den oben angeführten Berechnungen betreffs Schwefelteilchen von etwa 10 μμ Durchmesser fanden wir das Verhältnis ϑ zwischen $\log\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)$ und der molekularen Konzentration bei 25° C. gleich 0,0104. Für die Schwefelteilchen von etwa 100 μμ Durchmesser sind die entsprechenden Zahlen, welche in Bezug auf die Viskositätserhöhung durch das Chlornatrium korrigiert sind:

bei 5°	0,00794
20°	0,00809
40°	0,00855

Danach wäre bei 25° diese Verhältnis-Zahl, welche ein Maass gibt von der Beeinflussung der Viskosität durch die gelöste Substanz, etwa 1,269 mal grösser für die kleinen Teilchen als für die grossen (bei demselben Totalgehalt an Schwefel). Dieser Befund steht wohl in guter Übereinstimmung mit unseren Erfahrungen über die Reibung der Ionen, sie ist aber nicht in Einklang mit der Theorie von HATSCHEK. Deshalb hat er versucht, durch seine Hypothese über Wasserbindung an die Schwefelteilchen Übereinstimmung herbeizuführen. Wie unsre Rechnungen mit grösster Deutlichkeit zeigen, findet keine Bindung von Wasser an den Schwefelteilchen statt, was ja auch a priori aus der Natur dieser zwei Körper zu erwarten steht.

Die letzte kleine Tabelle zeigt weiter, dass die Beeinflussung der Viskosität durch kolloidalen Schwefel mit steigender Tem-

peratur etwas zunimmt. Auch die Daten für amikroskopische Schwefelteilchen führen zu denselben Schluss. Dies scheint mit unsren älteren Erfahrungen über die Viskosität nicht-leitender Lösungen in Widerspruch zu stehen, insofern die relative Viskosität derselben (wenn diejenige des Wassers als Einheit genommen wird) mit steigender Temperatur abnimmt. Dies hängt aber unzweifelhaft damit zusammen, dass in den bisher untersuchten Lösungen Wasser an die gelösten Körper gebunden ist, welche Wasserbindung mit steigender Temperatur abnimmt, was einer Verdünnung entspricht, und so zur Abnahme der relativen Viskosität führt. In dem genannten Verhalten können wir einen neuen Beweis dafür erblicken, dass kein Wasser an die kolloidalen Schwefelteilchen gebunden ist.

Da nun Hr. HATSCHEK aus der Nichtübereinstimmung seiner theoretischen Formel mit Hrn. ODÉN's Versuchsergebnissen zur Annahme einer Wasserbindung an die Schwefelteilchen geführt wird, so möge es nicht ohne Interesse sein, darauf hinzuweisen, dass diese Formel (ebenso wie diejenige von EINSTEIN) auch mit anderen Versuchsergebnissen von Hrn. ODÉN nicht in Einklang zu bringen ist. Es möge genügen, Hrn. ODÉN's eigene Worte (l. c. S. 102) anzuführen. »Zahlenmässig stimmen jedoch auch für kleinere Konzentrationen die Beobachtungen mit den theoretisch begründeten Formeln nicht überein.» Bei grösseren Konzentrationen ist auch nicht entfernt von einer Übereinstimmung zwischen Beobachtung und der Theorie von HATSCHEK oder EINSTEIN zu reden.

3. Viskosität von Lösungen von Eiweiss-Körpern.

Es liegt eine ganze Anzahl von Bestimmungen über die Viskosität von Lösungen von Eiweisskörpern vor. Von diesen Körpern kann man vermuten, dass sie Wasser in recht grosser Menge aufnehmen, da sie in Wasser stark schwellen. Die betreffenden Versuche sind von Miss HARRIETTE CHICK und CH. J. MARTIN,[1] Miss HARRIETTE CHICK und Miss EVA LUBRZYNSKA[2] und von Miss HARRIETTE CHICK[3] allein ausgeführt worden. In diesen Fällen ist die Zusammensetzung der Lösung in Gewichtsprozenten p angegeben. Demnach befinden sich in 100 Gramm Lösung p Gramm Eiweiss und $(100 - p)$

[1] HARRIETTE CHICK und CH. J. MARTIN, Kolloid-Zeitschrift 11, 102, 1912.
[2] HARRIETTE CHICK und EVA LUBRZYNSKA, Biochemical Journal 8, 59, 1914.
[3] HARRIETTE CHICK, Biochemical Journal 8, 261, 1914.

Gramm Wasser. Wenn nun weiter n Gramm Wasser an jedes Gramm Eiweiss chemisch gebunden ist, so sind in der Wirklichkeit nur $\{100 - (n + 1)p\}$ Gramm Wasser frei. Da die Eiweissmoleküle ausserordentlich gross sind in Vergleich zu den Wassermolekülen, kann man mit genügender Annäherung die molekulare Konzentration der Zahl $100p : \{100 - (n + 1)p\}$ proportional setzen. Versucht man nun die Viskosität zu berechnen für den Fall, dass man $n = 0$ setzt, findet man, dass keine gute Übereinstimmung mit der Beobachtung zu erzielen ist. Man muss vielmehr zu diesem Zweck dem n einen bestimmten positiven Wert erteilen. Als Beispiel möge folgender Versuch von Miss CHICK über die Viskosität von Pferde-Euglobulin dienen, das in 3,6-prozentiger Chlornatrium-Lösung aufgelöst war. Wegen der Anwesenheit des Salzes enthalten 100 Gramm des Lösungswassers nur so viele Moleküle (einschliesslich Ionen) wie 98,4 Gramm Wasser. Die darauf bezügliche unbedeutende Korrektion ist bei der Berechnung berücksichtigt.

Viskosität von Euglobulin, in 3,6-prozentiger Kochsalzlösung bei 25° C., $\vartheta = 0{,}0625$, $n = 2{,}2$.

Proz.	η	Mol. Konz.$_{,0}$	η_0, ber.	Mol. Konz.$_{,2,2}$	$\eta_{2,2}$, ber.	Diff. in Proz.
13,20	29,56	15,5	13,39	23,51	29,44	− 0,5
12,32	20,56	14,31	12,37	20,88	20,18	− 1,9
10,57	10,87	12,03	10,40	16,37	10,54	− 3,0
8,86	6,23	9,90	8,55	12,65	6,17	− 0,9
6,58	3,32	7,17	6,19	8,51	3,40	+ 2,5
1,36	1,19	1,40	1,31	1,45	1,23	+ 3,5
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	—

Die Viskosität wird hier nach den Verfassern immer in der Viskosität des Wassers bei der Versuchstemperatur als Einheit angegeben. Bei der Berechnung wurde Formel (1) benutzt.

Unter η_0, ber. stehen die berechneten Werte der Viskosität, welche erhalten werden, wenn man annimmt, dass kein Wasser an das Euglobulin gebunden ist. Bei einer mittleren Konzentration, sagen wir von etwa 10 Prozent, findet vollkommene Übereinstimmung statt, wenn man so rechnet, dass die Summe der prozentischen Abweichungen nach der positiven Seite ebenso gross ist, wie die entsprechende nach der negativen Seite. Unter dem Gehalt von 10 Prozent fallen die berechneten

Werte viel zu gross, darüber dagegen viel zu niedrig aus. Dies ist charakteristisch für den Fall, dass man eine all zu grosse Anzahl von freien Molekülen in der Lösung angenommen hat. Durch Probieren kann man eine Wasseraufnahme des Proteins ausfindig machen, welche eine so gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen ergibt, als überhaupt die Beobachtungsfehler gestatten. Diese Wasseraufnahme entspricht etwa einer Menge von 2,2 Gramm für jedes Gramm Euglobulin.

Die Zunahme ϑ des $\log \eta$ pro Einheit der molekularen Konzentration ist dabei $\vartheta = 0{,}0625$.

Eigentümlicher Weise findet die grösste prozentische Abweichung bei der verdünntesten Lösung statt, wo man die grösste Genauigkeit der Bestimmung erwarten dürfte. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass die Versuchsfehler unter ungünstigen Umständen bis zu etwa 3 Prozent erreichen können, dass also die Berechnungen innerhalb der Versuchsfehler mit den Beobachtungen übereinstimmen. Dies ist in der Tat sehr auffallend, da hier die Viskosität sehr stark mit der Konzentration wechselt, nämlich im Verhältnis 30 zu 1. Dadurch wird die Grundannahme sehr stark befestigt, nämlich dass die Wasserbindung in einem konstanten Verhältnis stattfindet. Bei Kristalloiden ist es gewöhnlich, dass die Wasserbindung um so stärker wird, je grösser die Verdünnung ist. Ohne Zweifel beruht der Unterschied darauf, dass bei den Lösungen von Kristalloiden die Spannung des Wasserdampfs stark mit zunehmender Konzentration zurückgeht, was bei den Kolloiden wegen ihrer hohen Molekulargewichte nicht in merklichem Grade stattfindet. Niedrigere η-Werte giebt des Pseudoglobulin, siehe folgende Tabelle.

Viskosität von Pseudoglobulin-Lösungen bei 25° C. $\vartheta = 0{,}040\,13$; $n = 1{,}5$.

Konz.	η	Mol. Konz.	η ber.	Diff. in Proz.
20,37	38,79	41,49	46,45	(+19,8)
18,45	23,31	34,23	23,71	+ 1,7
16,43	13,74	27,90	13,21	− 4,0
14,06	8,05	21,69	7,44	− 8,2
11,82	4,70	16,78	4,72	+ 0,5
10,04	3,43	15,41	3,46	+ 0,8
8,31	2,59	10,51	2,64	+ 2,0
5,95	1,85	6,99	1,91	+ 3,2
3,61	1,40	3,97	1,44	+ 3,1

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist nicht so gut wie im vorigen Falle. Die von Miss CHICK auf S. 266 in ihrer Fig. 1 d gegebene Kurve deutet schon an, dass die erste Bestimmung von einem erheblichen Fehler leidet. Noch deutlicher wird dies, wenn man $\log \eta$ graphisch darstellt, wie das in obenstehender Fig. 1 b geschehen ist. Deshalb wurde dieser Wert bei der Berechnung von n nicht mitgenommen. In Fig. 1 ist mit a eine Kurve bezeichnet, die $\log \eta$ für Euglobulin repräsentiert. Diese läuft sehr regelmässig, was natürlich erscheint, da sie sich der berechneten mathematisch einfachen Kurve sehr nahe anschliesst. Die Werte von ϑ sind durch die Tangente im Nullpunkt repräsentiert. Der ϑ-Wert des Pseudoglobulins ist viel niedriger als derjenige des Euglobulins, deshalb fällt die b-Kurve unter der a-Kurve. Einen noch niedrigeren Wert, 0,01853, zeigt reines Eieralbumin, das in fester Form kristallinisch war, wie folgende Daten beweisen.

Viskosität von Eieralbumin bei 25° C. $\vartheta = 0{,}01853$; $n = 0{,}7$.

Proz.	η	Mol. Konz.	η ber.	Diff. in Proz.
28,15	9,99	54,09	10,05	+ 0,6
26,83	8,30	49,34	8,17	− 1,6
24,33	5,81	41,55	5,86	+ 0,8
20,12	3,60	30,58	3,68	+ 2,1
14,53	2,21	19,30	2,27	+ 2,9
8,88	1,57	10,45	1,56	− 0,6
3,02	1,22	3,18	1,15	− 6,6

Die Kurve, welche den $\log \eta$ als Funktion der Konzentration in diesem Falle darstellt, ist in Fig. 1 mit c bezeichnet. Sie liegt viel tiefer als die anderen, welche Eiweisskörper betreffen, was dem niedrigen Wert von ϑ und auch von n entspricht. Der letzte beobachtete Wert ist offenbar aus irgend einem Grunde zu hoch ausgefallen. Bei der Berechnung ist ihm ein niedrigeres Gewicht als den anderen zuerteilt.

Dem krystallisierten Eiereiweiss steht das krystallisierte Serumalbumin ganz nahe. Die Viskosität ist jedoch grösser, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Viskosität von reinem Serumalbumin bei 25,4° C.
$\vartheta = 0{,}02072$; $n = 1{,}5$.

Proz.	η	Mol. Konz.	η ber.	Diff. in Proz.
20,65	7,54	42,7	7,76	+ 2,9
19,24	5,95	37,07	5,93	− 0,3
17,85	4,76	32,23	4,70	− 1,2
14,54	3,02	22,85	3,00	− 0,7
10,45	1,95	14,15	1,97	+ 1,0
5,19	1,32	5,97	1,33	+ 0,7
2,59	1,13	2,77	1,14	+ 0,9

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist in diesem Fall ganz vorzüglich. Die Werte von $\log \eta$ sind in Fig. 1 d dargestellt. Die entsprechende Kurve fällt oberhalb derjenigen für Eiereiweiss.

Zum Vergleich mit diesem Serumalbumin untersuchten Miss CHICK und Frl. LUBRZYNSKA auch die Viskosität von Pferdeserum, welches eine Mischung von mehreren Eiweisskörpern und Salzen enthält.

Viskosität von Pferdeserum bei 25° C. $\vartheta = 0{,}02692$;
$n = 1{,}2$.

Proz.	η	Mol. Konz.	η ber.	Diff. in Proz.
18,10	6,38	30,08	6,45	+ 1,2
16,27	4,85	25,34	4,81	− 0,8
14,71	3,92	21,75	3,85	− 1,9
12,67	2,96	17,57	2,97	+ 0,3
10,89	2,46	14,32	2,43	− 1,0
9,13	2,05	11,43	2,03	− 1,0
7,32	1,715	8,70	1,715	0
5,84	1,52	6,70	1,52	0
5,13	1,46	5,79	1,43	− 2,0
3,67	1,28	2,99	1,28	0
1,84	1,13	1,91	1,13	0

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist auch in diesem Fall vorzüglich. Die Beobachtungsreihe ist relativ ausgedehnt und verdient deshalb grosse Aufmerksamheit. Jedoch wechselt die Viskosität nur im Verhältnis 1 zu 6. Da die Konstante ϑ grösser als für Serumalbumin ist, dagegen n für Serumalbumin grösser ist, steht es zu erwarten, dass die beiden Kurven (Fig. 1 d und Fig. 1 e) einander bei genügend hoher Konzentration schneiden, was ja auch aus ihrem Gang unzweifelhaft erscheint.

Ausser für diese Eiweisskörper liegt eine Bestimmung vor für ein Salz eines Eiweisskörpers nämlich Natriumkaseinat, dessen Viskosität von Miss CHICK und Dr. MARTIN gemessen worden ist. Da das Salz unzweifelhaft teilweise dissoziiert ist, liegen die Verhältnisse etwas anders als bei den vorhin genannten Körpern. Die höchsten Konzentrationen erreichen jedoch nicht Zehntel-Normalität, so dass die Anzahl der Natrium-Ionen gegen die Anzahl der Wassermoleküle ohne merklichen Fehler zu versäumen ist.

Ich gebe unten die betreffenden, in Kurve 1 f dargestellten, Daten.

Viskosität von Lösungen von Natriumkaseinat bei 25° C.
$\vartheta = 0{,}1127$; $n = 1$.

Proz.	η	Mol. Konz.	η ber.	Diff. in Proz.
9,39	23,72	11,56	20,18	(− 17,5)
8,49	13,66	10,22	14,19	+ 3,9
7,06	8,48	8,22	8,48	0
6,05	6,12	6,88	5,79	− 2,7
4,35	3,37	4,76	3,45	+ 2,0
2,17	1,82	2,27	1,80	− 1,0

Dieser Körper hat den bei weitem grössten ϑ-Wert von allen den untersuchten. Die Viskosität steigt danach enorm mit der Konzentration, so dass eine 10-prozentige Lösung etwa 25 mal grössere Viskosität besitzt als reines Wasser. Die Beobachtung für 9,39 Proz. gibt einen viel höheren Wert als die Rechnung. Überhaupt ist diese Reihe unregelmässiger als die vorhin genannten, was wohl damit in Zusammenhang steht, dass sie die

zuerst ausgeführte von allen diesen Beobachtungsreihen ist. Aus der Originalabhandlung ist es auch ersichtlich, dass eine regelmässig verlaufende Kurve nicht ohne Annahme bedeutender Versuchsfehler zwischen den Beobachtungspunkten zu legen ist.

Betreffs der Einwirkung der Temperatur ist hervorzuheben, dass, wie in den meisten bisher untersuchten Fällen die Viskosität relativ zu derjenigen des Wassers mit steigender Temperatur stark abnimmt. Besonders deutlich tritt dieser Umstand bei höheren Konzentrationen hervor. Wo Ausnahmen von der genannten Regel vorkommen, wie bei den 7- und 14,6-prozentigen Lösungen von kristallisiertem Eiereiweiss, beruht dies ohne Zweifel auf Versuchsfehlern. In dieser Beziehung ist auch 9,39-prozentiges Natriumkaseinat innerhalb des grössten Temperaturintervalls untersucht. Seine relative Viskosität nimmt im Verhältnis 14 zu 1 zu, während die Temperatur von 0 bis 99,6° C. ansteigt — es möge wohl zweifelhaft sein, ob nicht ein chemischer Umsatz bei dieser gewaltigen Temperaturänderung stattfindet. Ich führe unten nur die stärksten untersuchten Lösungen an, da es ja selbstverständlich ist, dass die schwächeren Lösungen immer näher dem Wasser kommen. Das Tempeturintervall t_2—t_1 beträgt etwa 40° C.

Veränderung von $H = \eta : \eta_0$ mit der Temperatur:

Lösung von	Proz. Gehalt	Temperatur t_1	Temperatur t_2	Rel. Viskosität H_1	Rel. Viskosität H_2	$\frac{H_1}{H_2}$
Eieralbumin	28,2	0,6	41,9	13,48	8,73	1,54
Serumalbumin	20,7	1,6	43,0	10,29	7,28	1,41
Pferdeserum	7,3	0,2	39,8	8,63	5,70	1,51
Euglobulin	10,8	2,1	41,3	26,79	5,97	4,49
Natriumkaseinat	9,39	0	40	64,9	14,3	4,54

Das Euglobulin scheint demnach etwas über dem 9,39-prozentigen Natriumkaseinat in Bezug auf starker Temperaturvariation der Viskosität zu kommen. Sie liegen einander sehr nahe, ebenso wie Eieralbumin und Serumalbumin nicht weit von einander fallen. Diese Körper würden wiederum ohne Zweifel vom Pferdeserum von gleichem Gehalt in dieser Beziehung stark übertroffen werden.

Bei dem Eieralbumin sind die verschiedenen Konzentrationen untersucht worden bei Temperaturen zwischen 0° und 42° C. Ich gebe unten die Daten für 0° C.

Viskosität von Eieralbumin bei 0° C. $\vartheta = 0{,}0172$; $n = 1{,}03$.

Proz.	η	Mol. Konz.	η ber.	Diff. in Proz.
28,15	13,6	65,7	13,6	0
20,1	4,04	34,0	3,86	− 4,8
14,6	2,17	20,8	2,28	+ 5,0
7,04	1,38	8,21	1,38	0

Diese Daten verglichen mit denjenigen, die für eine Temperatur von 25° C. gefunden sind (S. 12), deuten an, dass eine merkliche Wasserabspaltung (von 0,33 g pro g Albumin) bei Erhöhung der Temperatur von 0° auf 25° C. stattfindet. Auf eine solche Wasserabspaltung haben — ohne Zweifel mit Recht — CHICK und MARTIN die starke Abnahme der relativen Viskosität von 9,4-prozentigem Natriumkaseinat zurückgeführt. Die Zunahme von ϑ zwischen 0° und 25° im Verhältnis 172 zu 185 ist so gering, dass sie in Anbetracht der Grösse der Versuchsfehler nicht verbürgt werden kann.

Wenn wir die untersuchten Körper ordnen in Bezug auf ihrer Fähigkeit Wasser zu binden, erhalten wir die folgende Reihe.

Wasserbindung und ϑ-Werte bei 25° C.

Körper	n	ϑ	n_H
Submikroskopischer Schwefel (Korngrösse etwa 100 μμ)	0	0,0082	—
Amikroskopischer » (» » 10 μμ)	0	0,0104	—
Eieralbumin	0,7	0,0184	1,6
Natriumkaseinat	1,0	0,1127	8,6
Pferdeserum	1,2	0,0269	—
Pseudoglobulin	1,2	0,0402	3,8
Serumalbumin	1,5	0,0207	2,1
Euglobulin	2,2	0,0625	5,8

Irgend eine nähere Beziehung zwischen n und ϑ scheint nicht zu existieren, was ja auch nicht zu erwarten ist. In verdünnten Lösungen ist der Einfluss der Grösse von n ohne Belang, die Viskosität wird nur durch ϑ bestimmt. ϑ bedeutet

ja auch den Logarithmus der relativen Viskosität einer einprozentigen Lösung (oder richtiger $1 : m$ des Logarithmus einer m-prozentigen Lösung, wenn m gegen 0 konvergiert). Bei höheren Konzentrationen macht sich der Einfluss der Grösse von n immer mehr geltend; jedoch überwiegt bei den oben angeführten Messungen der Einfluss der Grösse von ϑ.

In der letzten Kolumme habe ich nach Miss CHICK unter n_H die nach HATSCHEK's Theorie berechneten Werte von n aufgenommen. Wie ersichtlich, ist, bezeichnend genug, die Reihenfolge von n_H genau diejenige der ϑ-Werte, so dass fast Proportionalität zwischen diesen zwei Grössen herrscht. Nach dieser Annahme müsste man erwarten, dass jedes Gramm des amikroskopischen Schwefels etwa 0,9 Gramm Wasser binden würde, das submikroskopische dagegen etwa 0,7 Gramm pro Gramm Schwefel. Diese Annahme ist sehr unwahrscheinlich. Noch unwahrscheinlicher ist die Annahme, dass 1 Gramm Natriumkaseinat 8,6 Gramm Wasser binden könnte, denn ein so grosser Wassergehalt ist bisher nicht bei den am stärksten wasseranziehenden Salzen beobachtet worden. Dass Natriumkaseinat eine sehr grosse Viskosität zeigt, hängt ohne Zweifel damit zusammen, dass es ein dissoziiertes Salz ist. Diese Erscheinung ist ganz allgemein. SACKUR[1] hat sie für Kaseinate nachgewiesen. Für gewöhnliche Säuren geht dies sehr deutlich aus REYHER's[2] Untersuchungen hervor, indem der Unterschied der Viskosität einer normalen Säurelösung und der normalen Lösung des entsprechenden Natriumsalzes ausserordentlich viel grösser ist für die schwachen Säuren als für die starken. »Es scheint also, dass die innere Reibung in direkter Abhängigkeit von dem Dissoziationszustande des gelösten Körpers steht», sagt REYHER. Auch für die Salze gilt es nach K. SCHNEIDER[3] ganz allgemein, dass die Ionen grössere Viskosität hervorrufen als das undissoziierte Molekül. Es ist dies also nicht eine für die kolloidalen Lösungen besondere Eigentümlichkeit, wie häufig angenommen wird. Dieser Einfluss der Dissoziation entspricht wohl dem Einfluss des Verteilungsgrades

[1] O. SACKUR, Zeitschrift für physikalische Chemie **41**, 672, 1902. Miss CHICK führt ähnliche Beobachtungen bezüglich Salze von Serum-Proteinen (PAULI und HANDOWSKY, Biochem. Ztschr. **18**, 340, 1909 und **24**, 239, 1910) und Gelatinesalzen an (PAULI und FALCK, Biochem. Ztschr. **47**, 269, 1912).

[2] R. REYHER, Zeitschrift für physikalische Chemie **2**, 755, 1888.

[3] K. SCHNEIDER, Inauguraldissertation, Rostock 1910, S. 20—28.

bei den kolloidalen Schwefellösungen, was nicht den theoretischen Betrachtungen von EINSTEIN und HATSCHEK entspricht.

Nach dem Kaseinat kommt in Bezug auf Viskosität der Lösungen Euglobulin, welches ebenfalls ein Salz ist, d. h. zum grossen Teil in Ionen zerlegt. In Bezug auf dieses Salz hat Miss CHICK die interessante Beobachtung gemacht, dass die Viskosität seiner Lösung nicht nur durch Zusatz von Chlornatrium sondern auch von Alkali stark herabgesetzt wird. Vielleicht rührt dies daher, dass der Dissoziationsgrad durch diese Zusätze stark zurückgedrängt wird. Um darüber Aufschluss zu geben, müssten Untersuchungen über die Leitfähigkeit der betreffenden Lösungen ausgeführt werden. Diese Erklärung trifft, wie die Verfasser nachweisen, auch für die Beobachtungen von PAULI und HANDOWSKY zu, nach welchen neutrale Proteine aus Rinderserum durch Zusatz von Alkali oder Säure anfangs eine erhöhte Viskosität erhalten, die danach bei weiterem Zusatz durch ein Maximum geht, um später zu sinken. Die Änderung der Ionenzahl wurde auch für einige Fälle durch Leitfähigkeitsmessungen gestützt. Bei Gelatin wird ebenfalls die Wasseraufnahme durch Zusatz von Alkali oder Säure stark erhöht, durch Zusatz von Salzen dagegen herabgesetzt.[1] Es wird also in diesem Fall die Viskosität sowohl durch Zunahme von ϑ als von n bei Zusatz von Alkali oder Säure erhöht, dagegen bei Zusatz von Salz durch Abnahme dieser beiden Grössen erniedrigt.

Dass die Verhältnisse nicht so einfach liegen, wie Hr. HATSCHEK bei der Herleitung seiner Theorie der Viskosität von kolloidalen Lösungen voraussetzt, geht wohl am deutlichsten aus den Beobachtungen über die Leitfähigkeit von Gelatinelösungen, die Salze enthalten, hervor. Wie ich schon 1885 zeigte,[2] erstarren diese Lösungen, wenn der Gelatinegehalt 4,2 Prozent beträgt, bei 24° C., ohne dass ihre Leitfähigkeit bei Abnahme der Temperatur von 32° auf 15° C. bei dem Erstarrungspunkt irgend eine Diskontinuität zeigt. Dabei ist die Leitfähigkeit nur etwa 20 Prozent niedriger als diejenige der gelatinefreien Salzlösung von gleicher Konzentration an Salz. Der Temperaturkoeffizient ist für Zinksulfat und Kochsalz fast derselbe mit wie ohne Gelatin — in der Tat schwindet der kleine Unterschied, wenn man für die Leitfähigkeit des Gelatins (zufolge von darin enthaltenen

[1] Vgl. MARTIN, H. FISCHER, Oedema and Nephritis S. 40 u. f., New-York 1915.

[2] S. ARRHENIUS: Öfvers. d. Stockh. Akad. Akad. 1885, N:o 6, S. 121.

Salzen) korrigiert. Dieser letzte Umstand deutet darauf hin, dass die kolloidalen Teile des Gelatins ihr Volumen in dem genannten Temperaturintervall nicht ändern, dass also die Erstarrung nicht die Folge ist einer Wasseraufnahme bei sinkender Temperatur. Man stellt sich deshalb vor, dass die Gelatineteilchen eine Art Gitter mit sehr grossen Zwischenräumen bilden, und dass sie an der Erstarrungstemperatur sich mit einander zu einem festen Gebilde verbinden, ohne dass dadurch die Zwischenräume vermindert werden. Hr. HATSCHEK nimmt nun an, dass diese »Teilchen eine einfache Form, z. B. die einer Kugel, haben». Dass die daraus abgeleiteten Schlüsse nicht mit der Erfahrung übereinstimmen, ist ja unter solchen Umständen leicht verständlich. Dagegen ist es wahrscheinlich, dass seine Voraussetzungen für die Form der Tröpfchen in Ölemulsionen gelten, so dass seine Formeln für dieselben eine befreidigende Übereinstimmung ergeben.

Die im Allgemeinen sehr gute Übereinstimmung welche die Berechnungen nach der oben gegebenen Formel (auf S. 3) mit den Beobachtungen erweisen, lässt wohl keinen Zweifel aufkommen, dass sie für diesen Fall sehr gute Dienste leistet. Nur in zwei Fällen nämlich bei den höchsten untersuchten Konzentrationen von Pseudoglobulin und Natriumkaseinat kommen sehr starke Abweichungen vor. Eigentümlicherweise fallen sie in entgegengesetzte Richtungen, so dass man vermuten kann, dass sie zufälliger Art sind. Eine solche Abweichung wie bei dem Pseudoglobulin, wonach der berechnete Wert niedriger ausfällt als der beobachtete, wäre erklärlich, wenn man eine geringere Hydratation bei hohen Konzentrationen als bei niedrigen annehmen würde. Diese Annahme ist nicht wahrscheinlich, da die Anzahl der gelösten Pseudoglobulin-Moleküle (in Grammolekeln) auch bei den höchsten angewandten Konzentrationen sehr gering ist.

4. Zusammenfassung.

Die von mir gegebene und von KENDALL modifizierte Formel für die Viskosität von Mischungen, welche früher mit bestem Erfolg auf Lösungen von Kristalloiden benutzt worden ist, wurde in dieser Abhandlung auf Lösungen von Kolloiden verwendet. Es zeigt sich, dass die Formel ohne Weiteres sehr

gut (innerhalb der Versuchsfehler) die Messungen von ODÉN über kolloidalen Schwefel wiedergibt. Bei der Verwendung der Formel auf Lösungen von Eiweisskörpern muss man zur Erzielung einer Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung annehmen, dass die gelösten Moleküle zu einem bestimmten Grad hydratisiert sind. Dieser Hydratations-Grad entspricht ziemlich den Vorstellungen, die wir in der allgemeinen Chemie erhalten haben, indem die gebundene Wassermenge zwischen $0{,}7$ und $2{,}2$ mal grösser ist als die bindende Eiweissmenge. Dagegen ist die nach HATSCHEK's Theorie berechnete gebundene Wassermenge der Viskositätszunahme durch Zusatz von einem Prozent des gelösten Körpers annähernd proportional. Hieraus ist es ersichtlich, dass diese Theorie nicht gern richtig sein kann. Ein näheres Eingehen auf diese Frage scheint unnötig, da die genannte Theorie ebenso wie diejenige von EINSTEIN gegen die wichtigsten anderen Versuchsergebnisse verstösst, wie oben mehrmals hervorgehoben wurde.

Tryckt den 24 januari 1916.

Uppsala 1916. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 3. N:o 14.

Eine vergleichende Studie über die proteolytischen Enzyme Darmerepsin und Hefenereptase.

Von

K. G. DERNBY.

Mit vier Textfiguren.

Mitgeteilt am 8. März 1916 durch H. G. Söderbaum und S. Arrhenius.

Sowohl in den tierischen Verdauungsorganen wie in Presssäften verschiedener Mikroorganismen und Pflanzen sind proteolytische Enzyme gefunden worden, die keine Eiweiss-stoffe, wohl aber einfachere Polypeptide und zwar vollständig in Aminosäuren zerlegen. Diese Spaltung geht nur in schwach alkalischer Lösung vor sich. Cohnheim, der das tierische Enzym zuerst beobachtet hat, nannte es *Erepsin*, es erscheint daher zweckmässig die pflanzlichen Enzyme *Ereptasen* zu nennen. Einige Forscher, wie z. B. Abderhalden,[1] haben die Meinung ausgesprochen, dass diese Enzyme in der Tat identisch seien.

In dieser Arbeit sind zwei proteolytische Enzyme, teils Darmerepsin, teils die Ereptase aus dem Buchner'schen Hefepress-saft in ihren Wirkungsbedingungen gegenüber verschiedenen Substraten verglichen worden. Besonders ist die Wirkung von Neutralsalzen verschiedener Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der proteolytischen Spaltung untersucht worden.

[1] Abderhalden und Michaëlis: Zeitschr. f. physiol. Chem. **52**, 326 (1907).

A. Die Reaktionskinetik bei einer proteolytischen Spaltung von Glycylglycin.

In einer früheren Arbeit[1] habe ich gezeigt, dass die Reaktionskinetik bei einer Spaltung von Glycylglycin mit der Ereptase des Hefepress-saftes unter gewissen Bedingungen der monomolekularen Reaktionsformel gehorcht. Die Bedingungen dafür sind:

1:o. Die *Temperatur* muss während der Reaktion konstant sein.

2:o. Ebenso wichtig ist, dass die *Wasserstoff-ionenkonzentration* konstant ist.

3:o. Die *Konzentration des Enzyms* muss in Bezug auf die des Substrates gross sein.

Dass die Spaltung monomolekular vor sich geht, bedeutet, dass während der Reaktion die wirksame Enzymmenge konstant ist, d. h. das Enzym verhält sich wie ein rein chemischer Katalysator.

Die Abweichungen von der monomolekularen Formel können auf folgende Ursachen zurückgeführt werden. Da man den SÖRENSEN'schen[2] Anschauungen nach die Enzyme als hochmolekulare, amphotere Elektrolyte ansehen kann — und in der Tat ist dies nach MICHAËLIS und anderen für das Erepsin der Fall —, ist es selbstverständlich, dass Veränderungen in der Temperatur, und in noch höherem Grade Veränderungen in der Wasserstoff-ionenkonzentration der Versuchsflüssigkeit, einen grossen Einfluss auf die Dissoziationsverhältnisse des Enzyms haben müssen. Durch Überführungsmessungen haben RONA und ARNHEIM[3] festgestellt, dass es beim Erepsin die Anionen sind, die spaltend auf das Substrat wirken. Dass die Wasserstoff-ionenkonzentration in diesem Falle »optimal» ist, bedeutet dann, dass das Enzym so vollständig wie möglich dissoziiert ist.

Und zwischen der Versuchstemperatur und der Wasserstoff-ionenkonzentrationen der Flüssigkeit herrscht ein korrespondierendes Verhältnis, wie PALITZSCH und WALBUM für Trypsin[4] und A. COMPTON[5] für Maltase gefunden haben. Jede Tempe-

[1] DERNBY: Medd. fra Carlsberg Lab. **11** (1916).
[2] SÖRENSEN: »Enzymstudier II». Medd. fra Carlsberg Lab. **8**, 1, 1909.
[3] RONA u. ARNHEIM: Bioch. Zeitschr. **57**, 84, 1913.
[4] PALITZSCH u. WALBUM: Bioch. Zeitschr. **47**, 1, 1912.
[5] A. COMPTON: Roy. Soc. Proc. B. **88** (1915), 408.

ratur entspricht einer ganz bestimmten Wasserstoff-ionenkonzentration.

Die zweite Ursache ist die Selbstzerstörung des Enzyms. Im Laufe der Reaktion scheint immer ein Teil des Enzyms zerstört zu werden. Ist die Enzymkonzentration im Verhältnis zur Substratkonzentration sehr klein, wird sich dies sehr deutlich dadurch zeigen, dass die Werte der monomolekularen Reaktionskonstante sehr schnell sinken. Aber wenn die relative Enzymkonzentration so gross ist, dass die Spaltung sehr schnell vor sich geht, ist, wie ich bereits gezeigt habe,[1] die Selbstzerstörung zu vernachlässigen.

Auch auf die Selbstzerstörung üben Temperatur und Wasserstoff-ionenkonzentration einen grossen Einfluss aus. Dieselbe geht um so schneller vor sich, je höher die Temperatur liegt und je mehr die Wasserstoff-ionenkonzentration von der optimalen verschieden ist.

Noch eine Sache muss hierbei in Betracht gezogen werden, nämlich die, dass, wie VERNON[2] und auch ich[1] gezeigt haben, auch die Anwesenheit von Peptiden eine schützende Einwirkung auf die Stabilität des Enzyms hat. Aber diese Frage ist noch sehr unklar und bedarf weiterer Untersuchungen.

Aus dem Gesagten ist leicht verständlich, warum die von verschiedenen Forschern gewonnenen Resultate bei Arbeiten mit denselben proteolytischen Enzymen miteinander im Widerspruch stehen. So haben z. B. ABDERHALDEN und seine Mitarbeiter[3] und EULER[4] das einfachste Dipeptid, Glycylglycin, mit Erepsin gespaltet. ABDERHALDEN hat dabei gefunden, dass die Reaktion schneller verläuft, als wenn sie der monomolekularen Formel gehorchte, EULER, dass sie langsamer verläuft. In der oben erwähnten Arbeit habe ich gezeigt, dass dieses dadurch zu erklären ist, dass die beiden Forscher bei verschiedenen Wasserstoff-ionenkonzentrationen gearbeitet haben.

In wenigen Worten will ich das hauptsächlichste dieser Arbeit referieren.

---

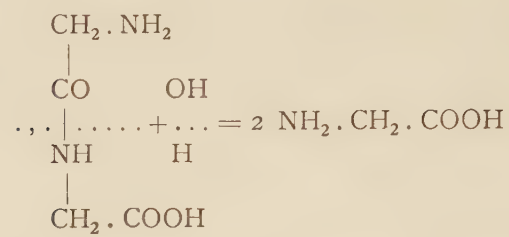
[1] DERNBY: l. c.

[2] VERNON, Journ. of Physiol. **30,** 31 (1904).

[3] ABDERHALDEN und KOELKER: Zeitschr. f. physiol. Chem. **51,** 294 (1907).
» » MICHAËLIS: ibid. **52,** 326 (1907).
» » BRAHM: ibid. **57,** 342 (1908).

[4] EULER: Ark. f. Kemi, Min. o. Geol., N:o 31 och 39, Stockholm 1907.

Die Spaltung von Glycylglycin in Glykokoll geschieht in folgender Weise:



Glykokoll und Glycylglycin sind amphotere Elektrolyte, und für die Dissoziationskonstanten, *für beide*, teils als Säuren, teils als Basen betrachtet, K_a bezw. K_b, habe ich folgende Werte bei 18° *Celsius* gefunden:

	K_a	K_b
Glykokoll	$1{,}05 \cdot 10^{-10}$	$1{,}7 \cdot 10^{-12}$
Glycylglycin	$3{,}3 \cdot 10^{-9}$	$0{,}95 \cdot 10^{-11}$

(Die Werte sind Mittelwerte aus vielen verschiedenen Messungen. Siehe die oben angeführte Abhandlung.)

Weil K_a für Glycylglycin etwa 30-mal grösser ist als für Glykokoll, ist ohne weiteres ersichtlich, dass bei ein und derselben Natriumhydroxyd-Menge die Wasserstoff-ionenkonzentration im Anfang der Reaktion viel grösser als an ihrem Ende ist, mit anderen Worten, die Flüssigkeit wird um so alkalischer, je weiter die Spaltung vor sich geht.

Für eine Anfangskonzentration der Wasserstoff-ionen, wo p_H[1] *zwischen 7 und 8 liegt, verändert sich die Wasserstoff-ionenkonzentration um ungefähr* $0{,}12$ *in* p_H, *für je 10 % von Glycylglycin, das gespaltet wird.*

In Tab. A und Fig. 1 sind die Resultate einiger Spaltungen von Glycylglycin mit Hefenereptase angegeben. Über die Versuchsbedingen siehe unten. Die Versuche sind übrigens einander gleich, nur die zugesetzte Natriumhydroxyd-Menge ist verschieden. Infolge dieses Zusatzes werden auch die in der Tabelle unter p_H angegebenen Anfangskonzentrationen der Wasser-

[1] p_H bezeichnet nach SÖRENSEN den Logarithmus der Wasserstoff-ionenkonzentration, z. B. bedeutet $p_H = 7{,}8$, dass die Wasserstoff-ionenkonzentration $10^{-7{,}8}$ ist.

stoff-ionen verschieden. Unter K ist die monomolekulare Reaktionskonstante $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$ berechnet. In der Fig. 1 sind die Prozente freigemachten Amino-Stickstoffs als Ordinate und die dazu gehörende Zeit in Stunden als Abscisse gewählt. Diese Tabelle und Figur sind ein Komplement zu den ähnlichen, in meiner oben angeführten Arbeit, Seite 252, mitgeteilten, zu betrachten.

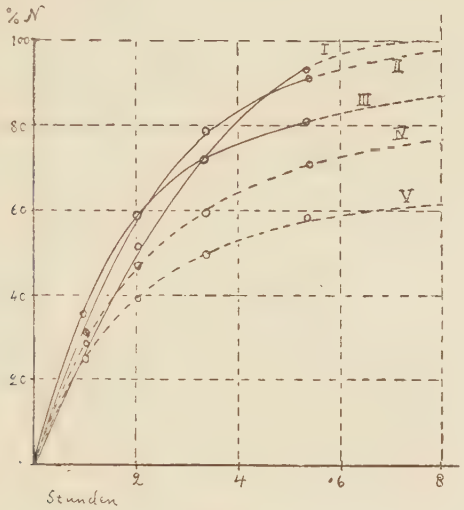


Fig. 1.

Tab. A

10 cm³ 0,4 n Glycylglycin + n/5 NaOH + 10 cm³ Enzymlösung (Hefenereptase b) + Wasser = 100 cm³; t = 38°.

N:o	I		II		III		IV		V	
cm³ NaOH	1		2		4		8		10	
p_H im Anfang	7,14		7,47		7,82		8,24		8,42	
Stunden	% N	K	% N	K	% N	K	% N	K	% N	K
0	0	—	0	—	0	—	0	—	0	—
1	25	0,289	31	0,372	35	0,432	28	0,330	25	0,289
2	53	0,379	59	0,448	59	0,448	47	0,319	39	0,250
3	72	0,425	78	0,499	72	0,425	59	0,298	50	0,231
5	94	0,564	91	0,483	81	0,333	72	0,256	59	0,178
24	(100)	—	(100)	—	(100)	—	91	—	72	—

Es ist auffallend, wie verschieden der Lauf der Kurven je nach der Anfangskonzentration der Wasserstoff-ionen sich gestaltet. Man sieht sofort, dass es unmöglich ist, alle diese Kurven mit einer gemeinsamen Formel auszudrücken, denn sie schneiden ja sogar einander. Bei I und II steigen die Werte von K, und bei III—VI sinken sie. Und nun versteht man die verschiedenen Angaben von ABDERHALDEN und EULER. Der erstere hat kein Alkali zugesetzt, seine Versuche gleichen deshalb I—III. p_H im Anfang dürfte etwa bei 7,0 liegen. Je weiter die Spaltung geht, um so alkalischer wird die Flüssigkeit, und um so mehr wird dadurch von dem Enzyme dissoziiert. Und dann kann man erwarten, dass K steigt, was ja auch der Fall ist.

EULER hat so viel Alkali zugesetzt, dass die Anfangskonzentration etwa bei $p_H = 8{,}5$ liegt. Und wie man aus V und VI, welche seinen Versuchen entsprechen, sieht, sinkt K sehr schnell gegen Ende der Reaktion.

Ein Blick auf die Tab. zeigt, dass eine Ermittelung der optimalen Wasserstoff-ionenkonzentration auf diese Weise unmöglich ist. Denn nach dieser würde sie nach zwei Stunden eine ganz andere als nach vier Stunden sein. Hierzu muss man die Wasserstoff-ionenkonzentration während der Reaktion konstant halten. Wie die Kurven sich da gestalten, wird im Abschnitt D näher besprochen werden.

B. Herstellung der Enzympräparate.

1. Hefenereptase.

Nach KOELKER[1] wurde das Enzympräparat in folgender Weise hergestellt: 500 g wohl ausgewaschene und abgepresste Brauereihefe wurden in einer Porzellanschale mit 30 g Calciumkarbonat und 30 cm^3 Chloroform zerrieben, und der sogleich verflüssigte Brei wurde dann während drei Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und autolysiert. Der Brei wurde in einem Siebtuch gepresst, und der trübe Press-saft wiederholt durch Faltenfilter filtriert. Der Vorschrift nach sollte der Press-saft danach zwei Tage bei 38° stehen, aber es erwies sich, dass so behandelte Präparate viel schwächer waren, als diejenigen, welche nicht so behandelt wurden.

[1] KOELKER: Zeitschr. f. physiol. Chem. **67**, 297 (1910).

Die klare Flüssigkeit wurde dann in einen SÖRENSEN'schen Dialysator[1] gebracht und während sechs Tage unter vermindertem Druck dialysiert. Der Dialyseapparat wurde in einen Eisschrank eingestellt, und, zur Vermeidung von Bakterienwirkung der Flüssigkeit Toluol zugesezt. Eiweiss-stoffe schieden sich allmählich aus der an Kolloiden immer konzentrierteren Flüssigkeit aus. Diese wurden abfiltriert, wonach eine klare, hellgelbe Flüssigkeit zurückblieb, die alles Enzym zu enthalten schien, denn das Dialysat wies keine proteolytische Tätigkeit.[2]

Das Enzympräparat wurde im Eisschrank aufbewahrt.

In der folgenden Arbeit habe ich hauptsächlich zwei Präparate benutzt, die in den Tabellen mit »Enzym a» und »Enzym b» bezeichnet sind.

Das Präparat a (aus Hefe von der *Carlsberger*-Brauerei zu *Kopenhagen*) war bei 38° behandelt (siehe oben) und zeigte eine ziemlich schwache Wirkungsfähigkeit. Pr cm^3 enthielt es 0,9 mg Totalstickstoff. 20 Tage nach der Dialyse war die Spaltungsfähigheit nur die Hälfte der ursprünglichen.

Das Präparat b (aus Hefe von der hiesigen *S:t Eriks* Brauerei) war nicht bei 38° behandelt und war viel stärker als das erstere. Pr cm^3 enthielt es 0,8 mg Totalstickstoff und wie das vorige nur Spuren von Aminostickstoff. Nach 40 Tagen war die Spaltungsfähigkeit nur ein Fünftel der ursprünglichen und es hatten sich 0,4 mg Aminostickstoff pr cm^3 gebildet.

2. Darmerepsin.

Die Erepsinpräparate waren aus den Dünndärmen von Schweinen unmittelbar nach dem Schlachten hergestellt. C:a 20 m Darm wurden mit Wasser durchgespült, in kleinere Stücke zerschnitten und geöffnet. Die innere Darmschleimhaut wurde mit einem scharfen Glasstück abgeschabt, und die so erhaltene Masse in einer Schale mit Sand zerrieben.

Hiernach habe ich zum Ausziehen des Enzyms zwei verschiedene Methoden versucht.

[1] Diese Methoden für Dialyse sind noch nicht veröffentlicht, werden aber demnächst in den »Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet» erscheinen.

[2] Selbstverständlich ist dies von der Durchlässigkeit des Membrans abhängig, aber bei der Benutzung von Kollodiummembranen, wie in diesem Falle, ist es möglich, wenn es auch eine sehr schwierige Arbeit ist, dem Membran die gewünschte Permeabilität zu geben. Ich weise noch einmal auf die in kurzem erscheinende Arbeit SÖRENSEN's hin.

Nach dem Verfahren RICE's[1] wurde die oben erwähnte Masse mit 250 cm^3 0,1 % Natriumcarbonatlösung bei c:a 30° unter häufigem Schütteln während drei Tage hingestellt. Als Antiseptikum wurde Toluol oder Chloroform gebraucht. Dann wurde die Mischung durch ein Siebtuch gepresst, und die trübe Suspension mehrmals durch Faltenfilter filtriert. Zum Filtrat wurde so viel Essigsäure zugetröpfelt, dass die Azidität etwa $p_H = 5{,}5$, aber nicht weniger, entsprach, worauf Eiweiss- und Fettkörper zu Boden fielen und abfiltriert wurden. Das klare Filtrat wurde dann wie vorher dialysiert.

Nach EULER[2] wurde ein Teil mit Glyzerin extrahiert, und zwar in folgender Weise. Zu der mit Sand zerriebenen Masse wurden 250 cm^3 Glyzerin zugesetzt und die Mischung während drei Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Dann wurde sie wie oben abgepresst, mit Essigsäure ein wenig sauer gemacht und filtriert.

Dann wurden die beiden klaren Filtrate in ganz analoger Weise wie bei der Hefenereptase unter vermindertem Druck während fünf Tage dialysiert. Die zurückgebliebenen klaren Lösungen, die keine Kristalloide (und kein Glyzerin) und keinen Aminostickstoff mehr enthielten, wurden dann mit Wasser verdünnt, so dass gleiche Teile der Lösungen etwa der gleichen Darmschleimhautmasse entsprachen. In der folgenden Zusammenstellung sind unter N der Totalstickstoff in mg pr cm^3, unter K die monomolekularen Reaktionskonstanten (siehe unten) bei der Spaltung von gleichen Glycylglycinlösungen mit gleichen Teilen Enzympräparat angegeben (10 cm^3 0,4 n Glycylglycin + 4 cm^3 $^n/_5$ KOH + 10 cm^3 Enzymlösung + Wasser = 100 cm^3, $p_H = 7{,}8$; $t = 38°$) und unter K/N steht das Verhältnis dieser beiden Grössen, d. h. das Spaltungsvermögen pr. mg Stickstoff des Enzympräparats.

	N	1000 . K.	1000. $^K/_N$
Enzym c	0,92 mg	56	61
» d	0,28 »	44	157

Aus dieser Übersicht wird ersichtlich, dass das Enzym zu einem grösseren Betrag von einer Sodalösung als von Glyzerin extrahiert wird, aber die Reinheit des Präparats, in Bezug auf

[1] RICE: Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1319 (1915).
[2] EULER: Zeitschr. f. physiol. Chemie, **51**, 213 (1907).

Eiweiss-stoffe ist im letzteren Falle viel grösser. Die Methode von EULER scheint also vorteilhafter zu sein.

Ich habe vielerlei Fällungsmethoden geprüft, mit Äther-Alkohol, Aceton u. s. w., aber das proteolytische Vermögen der so gewonnenen Präparate war stets geringer als das entsprechende der ursprünglichen Lösung.

Daher sehe ich es als das zweckmässigste an, immer mit diesem dialysierten Enzympräparate zu arbeiten, besonders weil man ja nicht die chemische Zusammensetzung des Enzyms kennt und daher doch nicht zu einer rationellen Reindarstellung gelangen kann.

Was die Haltbarkeit dieser Präparate (die der Hefenereptase sowie die des Darmerepsins) betrifft, so war sie für beide Stoffe ungefähr die gleiche. Das Intressante dabei ist, dass gleichzeitig mit der Abnahme des proteolytischen Vermögens das Präparat eine Spaltung erleidet, wobei fortwährend formoltritrierbarer Stickstoff gebildet wird.

Bezüglich der Ähnlichkeiten und der Verschiedenheiten in den Versuchsbedingungen dieser beiden Enzyme verweise ich auf die folgenden Abschnitte.

C. Versuchsmethodik.

Sämtliche Versuche sind bei 38° Celsius mit einer Differenz von 0,2° ausgeführt worden.

Die Versuchsflüssigkeit wurde in kleine mit Baumwollepropfen verstopfte Erlenmeyerkolben gebracht und in einen Wasser-Thermostat gesenkt. Oben in jeder Tabelle ist die Zusammensetzung der Flüssigkeits-Mischung angegeben, so z. B. »10 cm^3 0,4 n Glycylglycin + 4 cm^3 $^n/_5$ NaOH + 5 cm^3 Enzymlösung (d) + Wasser = 100 cm^3». Als Präservativ wurden einige Tropfen Chloroform benutzt, es zeigte sich aber, dass dieser Stoff gar keinen Einfluss auf die Spaltungs-Geschwindigkeit ausübte.

Die Zusammensetzung der Flüssigkeit war so gewählt, dass die Spaltung mässig langsam vor sich ging, und deshalb ein Fehler von einigen Minuten in der Bestimmung der Verdauungszeit keine Rolle spielte.

Die Enzymlösung wurde immer erst dann zugesetzt, wenn die übrige Lösung die Temperatur des Thermostates angenommen hatte. Von dieser Zeit an ist die Versuchszeit gerechnet.

Als das sicherste Mass der Geschwindigkeit der Verdauung ist die Spaltung von Peptidbindungen und dadurch die Bildung freier Amino-Gruppen, anzusehen. In den folgenden Versuchen habe ich immer die SÖRENSEN'sche Formoltitrierungsmethode[1] angewendet und werde in wenigen Worten den hauptsächlichsten Gang dieser Analysen referieren.

Wenn keine Phosphorsäure in der Probe vorhanden war, wurden nach den in den Tabellen angegebenen Zeiten 10, 15 oder 20 cm^3 (je nach der Menge Stickstoff) mit einer Pipette herausgenommen, auf 20 cm^3 verdünnt und gegen Lackmuspapier mit n/5 Salzsäure so genau wie möglich neutralisiert. 10 cm^3 einer vorher mit Natronlauge neutralisierten Formolmischung (50 cm^3 käufliches Formaldehyd + 1 cm^3 Phenolphtaleïnlösung (0,2 g + 50 cm^3 Wasser + 50 cm^3 Alkohol) + Natronlauge) wurden zugesetzt, und dann die Probe unter Vergleich mit einer nur kohlensäurefreies Wasser und Formolmischung enthaltenden Kontroll-lösung mit $^n/_5$ Natronlauge bis auf starke Rotfärbung titriert.

Wenn Phosphorsäure anwesend ist, muss man diese erst wegschaffen. Die Analysen sind hier in folgender Weise ausgeführt worden. Aus jeder Probe wurden 15 cm^3 der Flüssigkeit herausgenommen, und in einen Messkolben von 50 cm^3 gebracht, 2 g krystallisiertes Baryumchlorid, 1 cm^3 Phenolphtaleïnlösung und so viel gesättigte Baryumhydratlösung, dass eine scharfe rote Farbe erreicht wurde, wurden zugesetzt und Wasser bis zum Striche gefüllt. Nach einer halben Stunde war die Phosphorsäure als Baryumsalz zu Boden gefallen. Von der obenstehenden, klaren, roten Flüssigkeit wurden 40 cm^3, 12 cm^3 der ursprünglichen Lösung entsprechend, genommen, mit $^n/_5$ Salzsäure gegen Lackmuspapier wie oben neutralisiert, die Formolmischung zugesetzt, und dann mit $^n/_5$ Natronlauge titriert.

Man kann gut auf 0,05 cm^3 ablesen, aber da 0,05 cm^3 $^n/_5$ Natronlauge in vielen Tabellen 2 % des totalen Stickstoffs

[1] JESSEN—HANSEN: »Die Formoltitration»; ABDERHALDEN's Handbuch d. bioch. Arb.-method. **6**, Seite 270.

entspricht, sind in diesen Fällen die Resultate unter der Rubrik »% N» nur in ganzen Prozenten angegeben.

Die Bestimmungen des Totalstickstoffes sind immer nach KJELDAHL ausgeführt, und zwar mit den ursprünglichen KJELDAHL'schen Versuchsanordnungen.

Was die Bestimmungen der Wasserstoff-ionenkonzentrationen betrifft, so sind sie in dieser Arbeit immer nach der SÖRENSEN'schen kolorimetrischen Methode,[1] und zwar mit Versuchsanordnungen, die genaue Kopien des SÖRENSEN'schen waren, ausgeführt worden. Da die Spaltungen in einem Intervalle von $p_H = 6{,}5$ bis $p_H = 8{,}5$ vor sich gingen, habe ich als Vergleichsflüssigkeiten in den meisten Fällen Mischungen von $^m/_5$ primärem Kaliumphosphat und sekundärem Natriumphosphat, und als Indikatoren p-Nitrophenol, Neutralrot, Naphtolphtaleïn und Phenolphtaleïn hauptsächlich gebraucht.

Da die Proben, etwas gefärbt und in einigen Fällen trübe waren, habe ich zu den Vergleichslösungen einige Tropfen Tropäolin 00, Bismarckbraun oder eine Suspension neutralen gefällten Baryumsulfats zusetzen müssen.

D. **Das Verhalten der beiden Enzyme gegenüber »Puffermischungen».**

Wie früher gesagt, ist es, um reaktionskinetische Untersuchungen anzustellen, eine conditio sine qua non, die Wasserstoff-ionenkonzentration während der Reaktion konstant zu halten. Dies kann dadurch erreicht werden, dass man einen so genannten »Puffer» zusetzt, welcher die entstehende freie Säure bezw. das Alkali abstumpft. Als Puffer sind Mischungen von sekundärem Natriumphosphat, Na_2HPO_4, 12 H_2O, und primärem Kaliumphosphat, KH_2PO_4, gebraucht.[2] Eine einfache Rechnung ergibt, dass, wenn man die Wasserstoff-ionen in einer Lösung, die 0,04 normal in Bezug auf Glycylglycin ist, bei $p_H = 7{,}8$ was dem Wirkungsoptimum der Enzyme entspricht, konstant auf

[1] SÖRENSEN: »Enzymstudier II». Medd. fra Carlsberg Lab. 8, 1 (1909).
[2] »Enzymstudier II» l. c.

0,1 halten will, die Flüssigkeit wenigstens 0,04 molar in Bezug auf Phosphat sein muss.

In der Tabelle 1 sind zwei Versuche mit Hefenereptase angegeben, in a ist kein Phosphat zugesetzt, die Wasserstoffionenkonzentration verändert sich da während der Spaltung, in b ist Phosphat zugesetzt und p_H konstant auf 7,8 gehalten.

Tab. 1.

Hefenereptase.

a. 10 cm³ 0,4 n Glycylglycin + 4 cm³ n/5 NaOH + 10 cm³ Enzym (a) + Wasser = 100 cm³.

b. Dasselbe + 18,2 cm³ 0,2 m sek. + 1,8 cm³ 0,2 m. prim. Phosphat = 100 cm³; t = 38°.

Nach Stunden	a		b	
	% N	p_H	% N	p_H
0	0	7,8	0	7,8
2 1/2	30	—	36	»
5	42	—	62	»
9	58	—	79	»
13	66	8,6	95	»
26	—	—	(100)	»

Scheinbar hat das Phosphat eine günstige Einwirkung ausgeübt, oder nach der alten Nomenklatur das Enzym »aktiviert». Aber wenn man die Veränderungen in der Wasserstoff-ionenkonzentration in Betracht zieht, ist es leicht verständlich, dass es sich im Falle a um eine Dissoziationserscheinung (und vielleicht auch um eine Enzymzerstörung) handelt. Und das Verhalten desselben Enzyms war in allen untersuchten Fällen dasselbe. Man ist daher berechtigt festzustellen, *dass die Phosphatmischung in dieser Konzentration keinen hemmenden Einfluss auf das Enzym hat.*

Beim Darmerepsin war die Sache indessen eine ganz andere. In den Tabellen 2 und 3 sind zwei ganz analoge Versuche wie in der Tab. 1 angegeben.

Darmerepsin.

a 10 cm³ 0,4 n Glycylglycin + 4 cm³ n/5 NaOH + 20 cm³ Erepsin (d) + Wasser = 100 cm³.

b. Dasselbe + 18,2 cm³ m/5 sek. + 1,8 cm³ m/5 prim. Phosphat = 100 cm³.

Tab. 2 t = 38°

Nach Stunden	a		b	
	% N	pH	% N	pH
0	0	7,8	0	7,8
3	12	—	9	—
8	32	—	14	—
21	65	8,4	24	7,8

Tab. 3 t = 38°

Nach Stunden	a		b	
	% N	pH	% N	pH
0	0	7,8	0	7,8
2	12	—	7	—
7	32	—	—	—
24	76	8,6	26	7,8

Aus den Tabellen geht klar hervor, dass die »Puffermischung» eine stark hemmende Wirkung auf das Enzym ausübt.

In einer Arbeit gibt KOBZARENKO[1] an, dass bei Spaltungen von Pepton mit Darmerepsin verschiedene anorganische Ionen eine mehr oder weniger ausgeprägte hemmende Wirkung auf das Enzym haben. So sollten z. B. Natriumionen eine hemmende Wirkung, Kalium- und Phosphationen dagegen keine Wirkung haben.

Um dieses zu untersuchen, machte ich einige Versuche, in denen ich anstatt Natronlauge und sekundären Natriumphosphats Kalilauge und Kaliumphosphat, und zwar in denselben Konzentrationen, gebrauchte. Tab. 4. zeigt einen solchen Versuch.

Tab. 4.

a. 10 cm³ 0,4 n Glycylglycin + 4 cm³ n/5 KOH + 10 cm³ Erepsin (c) + Wasser = 100 cm³.

b. Dasselbe + 20 cm³ m/5 Kaliumphosphat = 100 cm³.

t = 38°

Nach Stunden	a		b	
	% N	pH	% N	pH
0	0	7,8	0	7,8
$3^1/_2$	19	—	20	—
11	56	—	41	—
21	75	8,5	52	7,8

[1] KOBZARENKO: Bioch. Zeitschr., **66**, 344 (1914).

Wenn die Versuche in Tab. 2 und 3 und Tab. 4 auch nicht direkt vergleichbar sind, weil die Enzympräparate nicht dieselben waren, so sind die Resultate doch unzweideutig. Die Hemmung kann nicht durch die Natriumionen erklärt werden.

Man könnte möglicherweise einwenden, dass, wenn das Wirkungsoptimum des Erepsins nicht wie bei der Hefenereptase bei $p_H = 7{,}8$, sondern bei einem höheren Wert von p_H liege, auch die Hemmung erklärlich wäre. Aber im nächsten Abschnitt soll gezeigt werden, dass dies nicht der Fall ist.

Man kann also nicht davon kommen, dass in dem Verhalten gegenüber dem »Puffer» ein grosser Unterschied zwischen diesen beiden Enzymen vorliegt. Im Abschnitt G soll diese Frage näher besprochen werden.

E. **Die optimale Wasserstoff-ionenkonzentration der Enzyme.**

1. Hefenereptase.

In meiner oben angeführten Abhandlung (Seite 254 ff.) habe ich schon die optimale Wasserstoff-ionenkonzentration und die Dissoziationsverhältnisse dieses Enzyms bestimmt. Für die erstere habe ich bei 38° p_H gleich 7,8 gefunden, und das Enzym ist als eine Säure anzusehen, deren Dissoziationskonstante bei etwa $10^{-7{,}2}$ liegt.

Die Spaltungskurven gehorchten im Grossen und Ganzen der monomolekularen Reaktionsformel. Nur in den alkalichsten Lösungen machte sich die Selbstzerstörung des Enzyms merkbar.

2. Darmerepsin.

Im vorigen Abschnitt ist gezeigt worden, dass dieses Enzym durch den Zusatz der »Puffer»mischung gehemmt wird. Trotzdem sind hier von mir einige Versuche mit »Puffer»zusatz angestellt worden, was, um die optimale Wasserstoff-ionenkonzentration bei dieser Enzymwirkung zu ermitteln, notwendig ist. In der Tabelle 5 sind diese angegeben. Die Versuchsanordnungen sind schon besprochen worden.

Tab. 5.

10 cm³ 0,4 n Glycylglycin + Z cm³ n/5 KOH + Kaliumphosphat + 10 cm³ Erepsin (c) + Wasser = 100 cm³. S cm³ m/5 sek. + P cm³ prim.

t = 38°

No.	I		II		III		IV		V	
Z	0		2		4		6		8	
S + P	10 + 10		8,2 + 1,8		9,3 + 0,7		9,5 + 0,5		9,7 + 0,3	
pH	6,82		7,47		7,82		8,00		8,24	
Nach Stunden	% N	K	% N	K	% N	K	% N	K	% N	K
0	0	—	0	—	0	—	0	—	0	—
$3^1/_2$	6	0,016	10	0,030	16	0,051	16	0,051	13	0,041
11	19	0,018	31	0,032	47	0,057	44	0,051	39	0,043
21	37	0,016	52	0,032	70	0,057	57	0,041	47	0,030
45	—	—	—	—	(94	0,062)	—	—	—	—

Unter K ist die monomolekulare Reaktionskonstante $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ berechnet. Die Versuchszeit, t, ist von Anfang der Reaktion berechnet, x ist die in dieser Zeit gespaltete Menge Peptidstickstoffs in Prozenten. Die Tabelle entspricht vollständig der Tabelle 8 in der früheren Arbeit (l. c.). Auch hier verlaufen die Kurven ziemlich nach der Formel, wenigstens in I—III. In IV und V sinkt die Konstante, aber dieses rührt wahrscheinlich davon her, dass der »Puffer» hier die Wasserstoff-ionenkonzentration nicht konstant zu halten vermag; Selbstzerstörung des Enzyms spielt hier auch eine grössere Rolle.

Wenn man die Zeit in Stunden als Abscisse und die hierzu gehörige Menge des frei gemachten Aminostickstoffs als Ordinate in einem Diagramme aufträgt, erhält man Fig. 2.

Wie aus Fig. 2 hervorgeht sind die Kurven derjenigen für Hefenereptase[1] ganz ähnlich.

Aus dieser Figur kann man die Zeit entnehmen, wo in den verschiedenen Fällen dieselbe Menge des Peptids, hier 20 % und 40%, gespalten ist.

[1] DERNBY: l. c.

Wird die Wasserstoff-ionenkonzentration, oder besser p_H, als Abszisse, und diese Zeit als Ordinate aufgetragen, wie es in

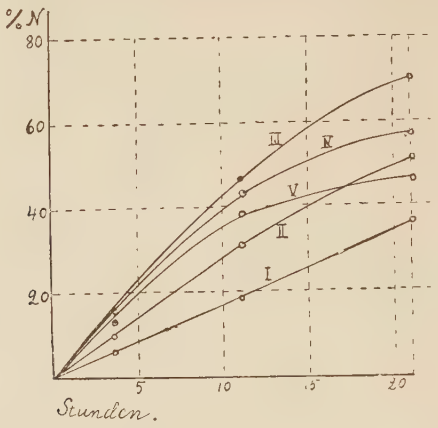


Fig 2.

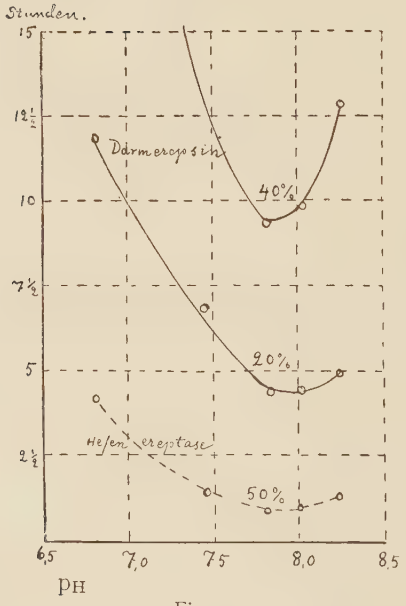


Fig. 3.

der Fig. 3. getan ist, kann man die optimale Wasserstoff-ionenkonzentration direkt ermitteln. Diese entspricht dem Minimum der Kurven.

Die gestrichelten Kurven sind die der Tabelle 3 meiner früheren Arbeit entnommenen.[1]

Bei der Hefenereptase lag die optimale Wasserstoff-ionenkonzentration bei $p_H = 7{,}8$, beim Darmerepsin scheint sie etwas höher, aber nur irgend ein Zehntel in p_H, zu liegen.

Mann muss jedoch immer in Erwägung ziehen, dass, wie früher gesagt ist, das Erepsin nicht völlig dissoziiert ist, sondern auf irgend eine Weise von dem »Puffer» gehemmt ist. Übrigens sind die Versuchsfehler von solchen relativen Grössen, dass man die Dissoziationskonstante des Enzyms kaum genau bestimmen kann. Meine Versuche geben einen Wert der Konstante von c:a 10^{-7} an, und dies stimmt ja nur ungefähr mit den von RONA und ARNHEIM[2] angegebenen, 10^{-6}.

Sie untersuchten aber die Erepsinspaltung von Pepton, und es ist ja nicht a priori sicher, dass der Spaltungsvorgang von dem Substrat unabhängig ist.

F. Die Abhängigheit des Reaktionsverlaufs von der Enzymmenge.

1. Hefenereptase.

Was die Hefenereptase betrifft, verweise ich noch einmal auf meine früher angeführte Abhandlung, Abschnitt F.

2. Darmerepsin.

In der Tab. 7. sind einige Versuche über Spaltungen von Glycylglycin durch Erepsin angegeben. Sie sind alle bei 38° und mit konstanter Wasserstoff-ionenkonzentration von $p_H = 7{,}8$ ausgeführt. Übrigens sind sie alle gleich, nur die Enzymmenge ist variiert worden.

[1] DERNBY: l. c.
[2] RONA u. ARNHEIM: Bioch. Zeitschr., **57**, 84 (1913).

Tab. 7.

10 cm³ 0,4 n Glycylglycin + 4 cm n/5 KOH + 20 cm³ Kaliumphosphat + Erepsin (c) + Wasser = 100 cm³.

$p_H = 7{,}8$ $t = 38°$

Nach Stunden	I 5 cm³ Enzym		II 10 cm³ Enzym		III 20 cm³ Enzym		IV 40 cm³ Enzym	
	% N	K	% N	K	% N	K	% N	K
0	0	—	0	—	0	—	0	—
2	—	—	—	—	—	—	13	0,069
6	5	0,0079	10	0,018	16	0,030	31	0,062
11	—	—	—	—	—	—	47	0,058
23	16	0,0076	32	0,017	50	0,030	78	0,065
48	26	0,0065	52	0,016	78	0,030	—	—

Die Bezeichnungen in der Tabelle sind dieselben wie im vorigen Abschnitt. Die Spaltungen verlaufen ganz ähnlich denen der Hefenereptase. In I. und II. sinkt die Reaktionskonstante, was dadurch seine Erklärung findet, dass die Spaltung so langsam geht, dass die Enzymzerstörung sich bemerkbar macht. In III. und IV. ist K ziemlich konstant, besonders wenn man in Erwägung zieht, dass die Versuchsfehler relativ gross sind.

Aber auch hier muss man bedenken, dass der »Puffer» das Enzym hemmt, und dass daher nicht die ganze Enzymmenge spaltend wirkt. Darum muss man in diesem Falle in der Beurteilung der Resultate vorsichtig sein.

G. Einfluss verschiedener Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

In vielen Fällen hat man gefunden, dass der Zusatz einiger Salze die Wirksamkeit hemmt, während der Zusatz anderer Salze die Wirkung gar nicht beeinflusst, oder sie sogar befördert. Besonders für Erepsin hat KOBZARENKO[1] eine Reihe von Versuchen über die Wirkung verschiedener Ionen auf Spaltungen von Pepton ausgeführt. Es muss jedoch gleich gesagt werden, dass man mit der von ihm gebrauchten analytischen Methode,

[1] KOBZARENKO: Bioch. Zeitschr., 66 (1914).

der Biuretprobe von COHNHEIM, nur zu qualitativen Resultaten gelangen kann. Die Angeben KOBZARENKO's stimmen auch, wie unten gezeigt sind, in vielen Fällen gar nicht mit den hier — mit einer viel genaueren analytischen Methode, der Formoltitration — gewonnenen Resultaten.

1. Hefenereptase.

Einige Versuche über die Neutralsalzwirkung auf dieses Enzym sind schon in meiner früheren Arbeit veröffentlicht worden. In der Tabelle 8 sind einige dieser Resultate mit einigen später gewonnenen zusammengestellt. Die Konzentration des Salzes in Bezug auf die Versuchsflüssigkeit ist in jedem Falle in der Tabelle angegeben.

Tab. 8.

10 cm³ 0,4 n Glycylglycin + 4 cm³ n/5 NaOH + 20 cm³ Phosphat + 5 cm³ Enzymlösung (b) + Salzlösung + Wasser = 100 cm³

$p_H = 7{,}8$ **a)** $t = 38°$

Nach Stunden	% freigemachter Aminostickstoff											
	Kontrolle	KCl 0,2 n	NaCl 0,2 n	KBr 0,2 n	NaJ 0,2 n	KJ 0,2 n	KJ 0,02	NaFl 0,2 n	Na_2SO_4 0,2 n	$NaNO_3$ 0,2 n	$KClO_3$ 0,1 n	KCN 0,1 n
1	55	55	55	55	27	27	36	55	55	55	36	0
2	77	77	77	77	32	32	55	77	77	73	64	0

b)

Nach Stunden	% freigemachter Aminostickstoff					
	Kontrolle	KJ 0,2 n	KJ (+ $Na_2S_2O_3$) 0,2 n	LiCl 0,2 n	KCN 0,01 n	Phenol 0,05 %
2	56	47	58	56	19	58
4	84	59	84	82	40	84

Was zuerst den Einfluss von Cyankalium betrifft, so wirkt dieses Salz in einer 0,1 n Konzentration völlig hemmend (in Be-

tracht muss jedoch gezogen werden, dass Cyankalium hydrolytisch gespalten ist, und die Alkalinität in dem Versuche etwas höher als $p_H = 7{,}8$ war), in 0,01 n wirkt es aber nur zum Teil hemmend.

Das auffallendste Ergebnis der Tabelle 8 a ist die herabsetzende Wirkung der Jodid-ionen, während Chlorid- und Bromid-ionen von derselben Konzentration keine solche Wirkung zeigen. Aber wenn einige Tropfen Natriumthiosulfatlösung, welches Salz an und für sich die proteolytische Tätigkeit des Enzyms nicht herabsetzt, der Probe zugesetzt werden, wird die hemmende Wirkung aufgehoben, wie aus der Tab. 8 b hervorgeht. Es zeigte sich auch bei anderen Versuchen, dass ein Zusatz von Jod, in Jodkalium gelöst, auch in geringfügiger Konzentration die proteolytische Wirkung vollkommen aufhob. Im Versuch 8 a scheint also keine primäre Ionen-Wirkung vorzuliegen, sondern die Ergebnisse dürfen wohl auf irgend eine enzymatische Oxydation des Jodsalzes (im Hefepress-saft sind ja immer Oxydationsenzyme vorhanden) zurückzuführen sein.

Chlorat- und Nitrat-ionen wirken auch herabsetzend auf die Enzymtätigkeit, aber dies lässt sich wahrscheinlich aus der Oxydationsfähigkeit dieser Stoffe erklären.

Eine verdünnte Phenollösung hat keinen Einfluss, und Natriumfluorid, welches Salz in vielen anderen Fällen als ein starkes Enzymgift wirkt, zeigt auch keine hemmende Wirkung.

Das Hauptergebnis dieser Versuche ist jedoch das, dass Neutralsalze, mit den gewöhnlichsten anorganischen Ionen, in mässiger Konzentration gar keinen Einfluss auf die Wirkungsfähigkeit der Hefenereptase ausüben.

In den meisten dieser Versuche war die Versuchsflüssigkeit 0,2 normal in Bezug auf zugesetztes Salz. Aber überall war eine »Puffermischung» von Phosphaten vorhanden, woher die totale Salzkonzentration ungefähr die doppelte war. Bei Versuchen, die ich wegen ihrer Unvollständigkeit hier nicht mitnehme, ging hervor, dass erst bei einer Salzkonzentration, die etwa 1-normal ist, eine merkbare Hemmung in der Spaltungsfähigkeit des Enzyms sich geltend macht.

2. Darmerepsin.

Wie im Abschnitt D schon gesagt ist, übten Phosphate eine Hemmung auf die Wirkung des Erepsins aus. Bei den folgenden Versuchen sind im Gegensatz zu denen mit Hefen-

ereptase keine »Puffer» zugesetzt. Die Wasserstoff-ionenkonzentration ist folglich während der Reaktion nicht konstant, und die Spaltungskurven verlaufen daher nicht monomolekular. Aber die Versuche sind, mit Ausnahme des anwesenden Salzes, einander völlig gleich, und da sind ja doch die Ergebnisse vergleichbar. Die anfängliche Wasserstoff-ionenkonzentration entsprach immer $p_H = 7{,}8$. Die Tab. 9 ist der Tab. 8 ganz analog. Die Salzkonzentration der Versuchsflüssigkeit ist aber doppelt so gross wie diejenige in der Tab. 8, aber in diesem letzteren Falle kommt die Phosphatkonzentration hinzu. In osmotischer Hinsicht sind die Lösungen in beiden Fällen einander ziemlich gleich.

Tab. 9.

10 cm³ 0,4 n Glycylglycin + 4 cm³ n/5 KOH + Salzlösung + 20 cm³ Erepsin (d) + Wasser = 100 cm³.

$p_H = 7{,}8$ (im Anfang) $t = 38°$

Nach Stunden	% Aminostickstoff									
	Kontrolle	KCl 0,4 n	KBr 0,4 n	KJ (+ $Na_2S_2O_3$) 0,4 n	K_2SO_4 0,4 n	KNO_3 0,4 n	NaCl 0,4 n	NaBr 0,5 n	LiCl 0,4 n	KF 0,1 n
20	52	21	19	19	21	20	21	19	18	31
24	62	28	28	28	28	22	28	26	24	44

Es ist sogleich auffallend, wie stark der Salzzusatz die Wirkung des Erepsins herabsetzt. Und zwar haben sämtliche hier untersuchte anorganische Salze denselben Einfluss. Die Behauptung KOBZARENKO's, dass Natriumsalze die Erepsinwirkung herabsetzen, während Kaliumsalze keinen Einfluss zeigen, scheint also fehlerhaft zu sein (siehe auch Tab. 10). Dasselbe gilt für seine Behauptungen betreffs einiger der Anionen.

In der Tab. 10. sind einige Versuche mit Chlorkalium und Chlornatrium von verschiedenen Konzentrationen angegeben.

Tab. 10.

10 cm³ 0,4 n Glycylglycin + 4 cm³ n/5 KOH + Salzlösung + 20 cm³ Erepsin (d) + Wasser = 100 cm³.

$p_H = 7{,}8$ (im Anfang) **a)** KCl $t = 38°$

Nach Stunden	% Aminostickstoff											
	Kontrolle		KCl-Konzentration									
			0,8 n $10^{-0,1}$		0,2 n $10^{-0,7}$		0,08 n $10^{-1,1}$		0,02 n $10^{-1,7}$		0,002 n $10^{-2,7}$	
		∂		∂		∂		∂		∂		∂
19	75	100	13	17	44	59	62	83	75	100	75	100
24	84	100	16	19	50	60	74	88	80	95	84	100

b) NaCl

Nach Stunden	% Aminostickstoff											
	Kontrolle		NaCl-Konzentration									
			0,8 n $10^{-0,1}$		0,2 n $10^{-0,7}$		0,08 n $10^{-1,1}$		0,02 n $10^{-1,7}$		0,002 n $10^{-2,7}$	
		∂		∂		∂		∂		∂		∂
19	75	100	13	17	44	59	62	83	75	100	75	100
24	84	100	16	19	52	62	70	83	82	98	84	100

(∂ bedeutet den in den verschiedenen Fällen wirksamen Teil des Enzyms in Prozenten, wenn man annimmt, dass in der Kontrollprobe 100 % des Enzyms wirken.)

Zuerst geht hervor, dass Chlornatrium und Chlorkalium gleicher Konzentration dieselbe Hemmung hervorrufen. Der Betrag der Hemmung ist offenbar von der Salzkonzentration abhängig. Und nur Salzkonzentrationen, die kleiner als 0,01 normal sind, üben keinen Einfluss auf die Wirkung des Erepsins aus. Hier liegt also ein tiefgehender Unterschied zwischen Darmerepsin und Hefenereptase, welche letztere erst gegen eine Salzkonzentration von Normalität 1 empfindlich ist, vor.

Was diese Kurve bedeutet, ist bei unserer heutigen Kenntnis über den Bau der Enzyme unmöglich zu sagen. Sie ist den

MICHAËLIS'schen[1] Dissoziationskurven ähnlich und wahrscheinlich hängt die Neutralsalzwirkung auf die Tätigkeit des Erepsins mit den Dissoziationsverhältnissen desselben eng zusammen.

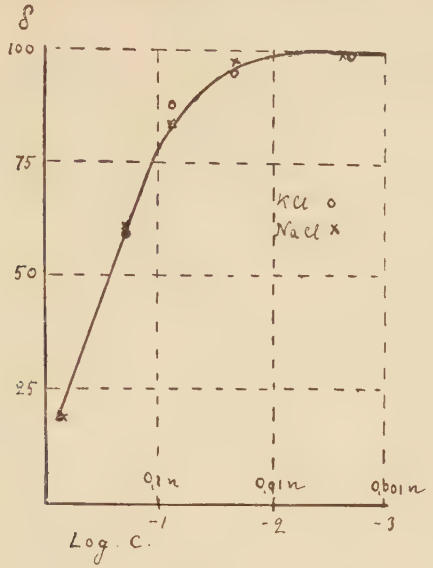


Fig. 4.

In Fig. 4 ist die Konzentration des zugesetzten Salzes des grösseren Überschaulichkeit wegen der Logarithmus derselben als Abscisse und die in Tab. 10 angegebenen Werte von δ als Ordinaten aufgetragen. Es scheint nach dieser Figur, als ob die Hemmung der Enzymtätigkeit eine stetige Funktion der Salzkonzentration wäre.

So viel darf jedoch gesagt werden, dass die Hemmung des Erepsins nicht durch irgend eine Wirkung einzelner Ionen hervorgerufen worden ist, sondern die Hemmung ist von der Totalkonzentration des zugesetzten Salzes abhängig.[2]

---

[1] MICHAËLIS, Die Wasserstoff-ionenkonzentration. Berlin 1914.

[2] Einige sehr intressante Versuche über die Einwirkung von Chlornatrium auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Rohrzuckerinversion durch die Invertase sind neuerdings von zwei amerikanischen Forschern, H. A. FALES und J. M. NELSON, veröffentlicht (Journ. Amer. Chem. Soc., **37** (1915), page 2769). Sie haben gefunden, dass Zusatz von diesem Salz die Invertasewirkung herabsetzt, jedoch am schwächsten wenn die Wasserstoff-ionenkonzentration der dem Enzyme optimalen entspricht. In diesem Falle hat eine 2-normale Konzentration nur einen schwachen Effekt, eine Tatsache die mit den Ergebnissen der hier untersuchten Hefenereptase in gutem Einklang steht.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts lehren weiter, dass bei reaktionskinetischen Studien von Peptidspaltungen die Hefenereptase vorzuziehen ist, und dass man bei Arbeiten mit Darmerepsin immer die vorhandene Salzkonzentration und deren Einfluss auf das Enzym berücksichtigen muss.

H. Spaltungen von höheren Peptiden.

In den meisten Arbeiten über Erepsin und dergleichen Enzyme hat man als Substrat für die Spaltung Peptonpräparate und in gewissen Fällen Caseïn angewandt. Leichtverständlich ist, dass der Reaktionsverlauf bei diesen Spaltungen viel komplizierter als bei denen von einfachen Dipeptiden werden muss. In diesem Abschnitt sind einige Versuche mit Caseïn und Wittepepton angegeben, die nur zeigen sollen, auf wie viele Schwierigkeiten man stösst, wenn man die Reaktionskinetik zu deuten versucht.

Die Peptonlösung wurde in folgender Weise hergestellt: c:a 40 g Pepton (Witte) wurden in 1 L. destilliertem Wasser in einer Schüttelmaschine zwei Stunden geschüttelt. Die Lösung wurde dann auf einem Wasserbade mit Tierkohle erhitzt und dann abfiltriert. Zu dem hellgelben klaren Filtrat wurde so viel $^n/_5$ Natronlauge zugesetzt, dass eine Probe die Wasserstoff-ionenkonzentration $p_H = 7{,}8$ entsprechend angab. Die Lösung wurde nach Zusatz von Chloroform im Eisschrank aufbewahrt, und war wochenlang haltbar, ohne Niederschläge und mit beibehaltener Wasserstoff-ionenkonzentration.

Die hier gebrauchte Lösung enthielt pr cm^3 1,25 mg Totalstickstoff, wovon 0,17 mg formoltitrierbar, d. h. freier Aminostickstoff, waren.

Die Caseïnlösung wurde in analoger Weise hergestellt. C:a 50 g Caseïn (nach HAMMARSTEN) wurden in 1 L. Wasser und soviel $^n/_5$ Natronlauge gelöst, dass p_H gleich 7,8 war. Diese etwas trübe Flüssigkeit wurde filtriert und wie die Peptonlösung aufbewahrt.

Die hier gebrauchte Lösung enthielt pr. cm^3 1,35 mg Totalstickstoff, wovon 0,17 mg Aminostickstoff.

Die grösste Schwierigkeit bei diesen Spaltungen war die Veränderung der Wasserstoff-ionenkonzentration. Wie diese vor sich ging, zeigen die Tabellen 11—14 (siehe »Bemerkungen»). Zuerst wurde die Flüssigkeit ein wenig sauer (p_H sank von 7,8 auf 7,5), aber nach einiger Zeit wurde sie wieder mehr alkalisch,

was wahrscheinlich davon herrührte, dass flockige Niederschläge ausfielen; dieser Vorgang war von Fäulnisgeruch begleitet, am stärksten bei Caseïn. Die Verdauung ging dann aber sehr schnell vor sich, was möglicherweise Bakterienwirkungen zuzuschreiben ist, denn es ist ja unmöglich, die Enzymlösung steril zu machen. Chloroform und Toluol sind ja nicht absolute Antiseptica. Zusätze von »Puffer»-mischungen nützten nichts, denn in diesen Fällen bildeten sich noch schneller Eiweissniederschläge, wodureh die Flüssigkeit viel alkalischer wurde.

1. Hefenereptase.

Tab. 11.

Caseïn.

20 cm³ Caseïnlösung + Enzym (b) + Wasser = 100 cm³.

p_H = 7,8 (im Anfang) t = 38°

Nach Stunden	% freigemachter Aminostickstoff			Bemerkungen
	I 2 cm³ Enzyml.	II 5 cm³ Enzyml.	III 10 cm³ Enzyml.	
0	—	—	—	Die [H]-Konz. schwach steigend. Kein Niederschlag und nur schwacher Fäulnisgeruch.
4	4,1	6,9	13,7	
12	—	12,3	15,0	
24	11,0	15,0	15,0	

Auch bei anderen Versuchen war das Resultat dasselbe. Es war unmöglich mit mässigen Enzymmengen die Reaktion weiter zu führen, als bis c:a 15 % des vorhandenen *Peptid*-stickstoffs gespaltet waren. Was dies bedeutet, ist augenblicklich unmöglich zu erklären, so viel darf man jedoch sagen, dass Hefenereptase viel schwieriger Caseïn als Glycylglycin angreift.

Tab. 12.

Pepton.

20 cm³ Peptonlösung + Enzymlösung (b) + Wasser = 100 cm³.

p_H im Anfang = 7,8. t = 38.

Nach Stunden	% freigemachter Aminostickstoff			Bemerkungen
	I 2 cm³ Enzyml.	II 5 cm³ Enzyml.	III 10 cm³ Enzyml.	
0	0	0	0	[H]-Konz. schwach steigend. Keine Fäulnis.
4	6,1	11,3	19	
8	8,7	17,4	(26)	
24	12,2	22,6	34,8	
—	—	—	—	Niederschläge. [H]-Konz. wieder sinkend.
48	14,8	24,4	53,9	
72	15,7	—	60,9	

Aus dieser Tabelle wird ersichtlich, dass Hefenereptase Pepton besser als Caseïn, aber doch viel schwieriger als Glycylglycin spaltet. In I und II war die Enzymmenge wahrscheinlich so gering, dass das Enzym bald zerstört wurde.

2. Darmerepsin.

In Tab. 13. sind Spaltungen von Caseïn wiedergegeben. Es scheint, als ob dieses Substrat besser von Darmerepsin als von der Hefenereptase angegriffen wird. Wegen der Veränderungen der Wasserstoff-ionenkonzentration sind keine Versuche zur Deutung der Reaktionskinetik gemacht.

Tab. 14 stellt einige Spaltungen von Pepton mit verschiedenen Mengen von Darmerepsin dar.

Diese Spaltungen verlaufen nicht monokular, die so berechnete Reaktionskonstante sinkt sehr schnell. Sie gehorschen auch nicht dem ARRHENIUS'schen Reaktionsgesetze,[1] das durch die Formel ausgedruckt wird: $K_A = \frac{1}{t}(a \ln \frac{a}{a-x} - x)$, wo a die

[1] ARRHENIUS: Medd. fr. K. Vet. Ak. Nob. Inst. f. fys. Kemi, **1**, 9 (1908).

Tab. 13.

Caseïn.

20 cm³ Caseïnlösung + Erepsinlösung (c) + Wasser = 100 cm³.
Chloroform und Toluol zugesetzt.

$p_H = 7{,}8$ $t = 38°$

Nach Stunden	% freigemachter Aminostickstoff			Bemerkungen
	I 5 cm³ Erepsinl.	II 10 cm³ Erepsinl.	III 20 cm³ Erepsinl.	
0	0	0	0	[H]-Konz. schwach steigend.
3	—	—	2,7	
12	5,5	6,9	9,6	Kein Niederschlag und kein Fäulnisgeruch.
24	8,2	12,3	17,8	
—	—	—	—	[H]-Konz. stark sinkend.
46	16,4	20,6	63,0	Flockiger Niederschlag und starke Fäulnis.
70	26,0	31,5	78,0	
96	43,0	45,2	82,0	

Tab. 14.

Pepton.

20 cm³ Peptonlösung + Erepsin (c) + Wasser = 100 cm³.

$p_H = 7{,}8$ (im Anfang) $t = 38°$

Nach Stunden	% freigemachter Aminostickstoff				Bemerkungen
	I 5 cm³ Enzyml.	II 10 cm³ Enzyml.	III 15 cm³ Enzyml.	IV 20 cm³ Enzyml.	
0	—	—	—	—	
10	10,5	15,7	20,9	24,4	
20	17,4	27,8	34,8	38,3	Die [H]-Konz. schwach steigend. Keine Fäulnis.
(30	24	36	41	46)	
32	26,0	38,3	43,5	48,7	
(40	31	42	48	52)	
43	33,0	44,4	50,5	53,9	
—	—	—	—	—	[H]-Konz. stark sinkend.
67	43,5	54,0	60,9	60,9	Niederschlag.

totale Menge des Peptidstickstoffs und x die nach der Zeit t freigemachte Menge Aminostickstoff bedeutet, sondern die Konstante, K_A, steigt mit der Zeit. Die SCHÜTZ'sche Regel passt ebensowenig, und dasselbe gilt für das q. t-Gesetz,[1] wo q die relative Enzymmenge und t diejenige Zeit, wenn dieselbe Menge des Substrats gespaltet ist, bedeutet.

Die Ergebnisse der Versuche 12 und 14 stimmen in der Hinsicht gut überein, dass die Reaktion bei kleineren Enzymmengen schneller verläuft, als man nach dem oben besprochenen q. t-Gesetze erwarten dürfte. Warscheinlich sollten die Spaltungskurven diesem Gesetze gehorchen, aber die Reaktion geht ja so langsam vor sich, dass man nicht wie bei Spaltungen von einfachen Dipeptiden, die Wirkung lebender Bakterien vernachlässigen kann. Wenn man annimmt, dass diese in sämtlichen Fällen die gleiche ist, sind die oben angeführten Ergebnisse leicht verständlich.

Die in der Tabelle 14 aufgetragenen Kurven, wenn man die Prozente gebildeten Aminostickstoffs als Ordinate und die Zeit in Stunden als Abscisse nimmt, stimmen sehr gut mit den, von RICE[2] gefundenen. Er hat auch Pepton mit Darmerepsin bei einer Wasserstoff-ionenkonzentration, die wohl der hier gebrauchten ziemlich gleich sein dürfte, gespaltet. (Da er nicht p_H sondern die zugesetzte Menge Alkali in Prozenten angegeben hat, ist ja eine genaue Vergleichung unmöglich.) Er hat für seine Kurven ein empirisches »Verdauungsgesetz» aufgestellt, dass die Menge nach derselben Zeit gebildeter Aminostickstoff der $^3/_4$ Potenz der Enzymmenge proportional sei.

Aber es ist, wenn man die schon hier besprochenen Schwierigkeiten bei proteolytischen Spaltungen von höheren Peptiden in Betracht zieht, selbstverständlich, dass dergleichen Gesetze meistensfalls von zufälligen Verschiedenheiten in den Versuchsbedingungen abhängig sind.

Um überhaupt Anhaltspunkte für die Reaktionskinetik der proteolytischen Vorgänge zu finden, muss man weniger komplizierte Stoffe und zwar Di- und Tripeptiden von verschiedenen Komponenten als Substrate brauchen. Es ist ja auch schon vorgeschlagen,[3] Glycylglycin als »Normalsubstrat» zu benützen,

---

[1] ARRHENIUS: Quantitative Laws of Biol. Chemistry, London 1915, Seite 44.

[2] RICE: Journ. Amer. Chem. Soc., **37** (1915), page 1319.

[3] EULER: l. c.

aber auch hier muss man, wie ich im Abschnitt A gezeigt habe, betreffend die Versuchsbedingungen viele Umstände in Betracht ziehen.

Das einzige, was wir mit Sicherheit sagen können, ist, dass die Spaltung von einfachen Dipeptiden viel schneller verläuft, als die von Caseïn und Pepton. Und dies hängt wahrscheinlich mit dem inneren Bau der Moleküle zusammen. Aber dies ist eine Frage, die noch ihrer Lösung harrt.

I. Zusammenfassung.

1) Hefenereptase und Darmerepsin verhalten sich gegenüber Glycylglycin ziemlich gleich. Die optimale Wasserstoff-ionenkonzentration bei Spaltungen von diesem Dipeptid bei 38° C. liegt für diese beiden Enzyme bei $p_H = 7{,}8$, möglicherweise für Erepsin bei $p_H = 7{,}9$. Bei konstant gehaltener Wasserstoff-ionenkonzentration und im Verhältnis zum Substrat hinreichend grosser Enzymkonzentration gehorchen die Spaltungskurven dem monomolekularen Reaktionsgesetz. Für beide Enzyme als Säuren betrachtet, liegt der Wert der Dissoziationskonstante K_a in der Nähe von 10^{-7}, doch scheint sie etwas grösser für Darmerepsin als für Hefenereptase zu sein.

2) Der vor allem wichtigste Unterschied zwischen diesen beiden Enzymen ist ihre verschiedene Empfindlichkeit gegen Neutralsalze. Während eine $0{,}5$-normale Salzkonzentration gar keinen Einfluss auf die Wirkung der Hefenereptase zeigt, hemmt sogar eine $0{,}02$-normale die Wirkung des Darmerepsins merkbar. Und die hemmende Wirkung scheint unabhängig von der Art der Ionen, und nur durch ihre Gesamt-Konzentration bedingt, zu sein. Gleich konzentrierte Lösungen setzen die Erepsinwirkung in demselben Betrag ab. Die Angaben KOBZARENKO's über verschiedene Wirkung verschiedener Ionen, besonders von Kalium- und Natrium-ionen haben sich als fehlerhaft erwiesen.

3) Die Spaltungen von komplizierteren Peptiden verlaufen viel langsamer als die von Glycylglycin. Was Pepton betrifft, so verhalten sich die beiden Enzyme ziemlich gleich, aber Caseïn scheint schneller von Darmerepsin als von Hefenereptase abgebaut zu werden.

4) Das Hauptergebnis dieser Arbeit ist, dass bei reaktionskinetischen Studien über proteolytische Vorgänge die Hefenereptase vorzuziehen ist, und dass in vielen Fällen, wo die Salzkonzentration der Versuchsflüssigkeit gross ist, das Darmerepsin unbrauchbar ist.

Tryckt den 22 augusti 1916.

Uppsala 1916. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 3. N:o 15.

Recent advances in the Theory of Electrolytic Dissociation.

By

NILRATAN DHAR.

Communicated May 10th by S. ARRHENIUS and Å. G. EKSTRAND.

The theory of electrolytic dissociation formulated by ARRHENIUS is successful in explaining very simply many properties of solutions, especially those of aqueous ones. WHETHAM (Phil. Mag. 1903, p. 279) has discussed in an admirable manner the main outlines of the dissociation theory from physical principles. He is of opinion that the view of the complete independence of ions as advocated in this theory is quite compatible with firm physical principles and that the theory is quite independent of any particular view we may take of the process and nature of solution.

Thus by the year 1904, all facts concerning aqueous solutions were consistent with this theory; the only outstanding problem was the abnormality of strong electrolytes to follow the law of mass action.

About this time many succesful attempts were made to extend this theory to non-aqueous solutions. It was not quite certain whether these solutions would obey FARADAY's laws, OHM's law and KOHLRAUSCH's theory of ionic velocity, just like aqueous solutions. During the last 10 years much advance was made in the study of non-aqueous solutions and it has been found that FARADAY's laws and OHM's law are rigidly

valid in all solutions that have been studied; though in non-aqueous solutions the phenomena are much more complicated. Complex ions are common and there are other disturbing factors. Due to the pioneering work of WALDEN (Zeit. Phys. chem. *46* 103, (1903); *54*, 212 (1905); *55*, 207 (1906); *73* 257 (1910); *78*, 276 (1911)), CARRARA (Mem. della R. Ac. dei Lincei (5), *6*, 268 (1906)), FRANKLIN and his colleagues (Amer. Chem. Soc. Jour. *26*, 499 (1904); *29*, 1389 (1907); *27*, 191 (1905); Zeit. Phys. chem. *69*, 290 (1909); Jour. Phys. Chem. *15*, 675 (1911)); DUTOIT and his coworkers (Zeit. Elektrochem. *12*, 642 (1906); J. Chim. Phys. *6*, 645 (1908); *6*, 699 (1908); *7*, 189 (1909)), SACHANOV (J. Russ. Phys. Chem. Ges. *42*, 683 (1910); *43*, 526 (1911); Zeit. Phys. Chem. *83*, 129 (1913)) etc., we can see that the same relations exist in all solutions. The veteran workers in this line — CARRARA and WALDEN — come to the final conclusion that the same laws are valid for these solutions as those for the aqueous ones and that the conclusions of the electrolytic dissociation theory are applicable and can explain all seeming abnormalities in the one case as well as in the other.

Recently KRAUS and BRAY (Jour. Amer. Chem. Soc. *35*, 1423, (1913) have shown that all electrolytic solutions are subject to the same dilution law, showing similarity of state in all solutions. STEELE, MC. INTOSH and ARCHIBALD (Phil. Trans. Vol. 206 A, 122 (1906)) have shown that even in the solutions of acetone, ether etc., in liquid HCl, HBr etc., FARADAY's laws and OHM's law hold good, though the ions are very complex in these cases.

In a recent paper (DHAR, Zeit. Elektrochem. *20*, 57, (1914) it is shown that the abnormalities of the molecular conductivities of all electrolytic solutions can be explained from the hypothesis of STEELE, MC. INTOSH and ARCHIBALD (loc. cit.) which states that electrolytic compounds of the solute with the solvent are first formed in a solution, which are then ionised.

Transport number measurements have shown that the solvent is carried to the electrodes as part of complex ions.

Evidently the electrolytic dissociation theory is quite applicable to non-aqueous solutions.

KAHLENBERG (Jour. Phys Chem. *6*, 1 (1902); Phil. Mag. (6) *9*, 214, (1905), SAMMIS (Jour. Phys. Chem. *10*, 593, (1906), GATES (ibid. *15*, 97 (1911)) etc. have published papers in which they set forth reasons for not accepting the dissociation theory. For

instance, KAHLENBERG conducted double decompositions in non-aqueous solutions and stated that instantaneous reactions occur, though there is no ionisation of the reacting compounds. Since the above work was done, ALLEN (Kans. Univ. Sci. Bulletin 1905) has repeated the experiments and also found that dry benzene is practically a non-conductor. However, when he introduced dry oleates into the benzene, a marked increase of conductivity was observed, and when HCl gas was passed into this solution, a precipitate formed, but by no means instantaneously. From the moment HCl was added, the conductivity increased until it reached a maximum at the instant the precipitate appeared, when it was so great as to deflect the galvanometer needle off the scale. As the precipitation became more complete, this deflection grew much smaller. Very recently CADY and LICHTENWALTER (Jour. Amer. Chem. Soc. *35*, 1434, (1913), have also contradicted KAHLENBERG's work.

They used benzene, toluene, and petroleum ether as solvents and silver melissate, copper melissate, lead stearate, barium linoleate, lead erucate and copper oleates as solutes. Every precaution was observed for the removal of moisture from HCl gas, solutes and solvents. It is seen from their works that in no instance did precipitation occur between HCl and the salts of saturated acids — melissates and stearates. However, their benzene and toluene solutions showed some conductivity which increased when HCl was passed into the solution. The salts with a double bond — oleates and erucates — precipitated in every instance and showed considerable conductivity. In no instance was the reaction found to be instantaneous, although rather rapid, especially with the linoleate. The authors come to the conclusion that the reactions are due to ionisation and in view of the applicable conductivity observed with each solution that gave a precipitate, everyone of the above reactions is in accord with the electrolytic dissociation theory.

Thus the most formidable argument of KAHLENBERG against this theory is shattered by the newer works of ALLEN, CADY and LICHTENWALTER.

Now there is a general tendency among organic chemists to explain the action of catalysts by the formation of some intermediate substance; for example in the case of nickel when used as a catalytic agent it is probable that some unstable

hydride is formed, which easily yields hydrogen (SABATIER, Ber. *44*, 1998 (1911) to substances brought into contact with it.

Moreover, it is a well known fact that the quantity of $AlCl_3$ to bring about condensations of acid chlorides and anhydrides with hydrocarbons varies very greatly with the constitution of the interacting compounds. Similar observations have also been made with other metallic chlorides when used as catalysts.

The isolation of additive compounds of aluminium chloride and acid chlorides in the first instance by PERRIER (Compt. rend. *122*, 195 (1896), Ber. *33*, 815 (1900) and B. N. MENSCHUTKIN (Jour. Russ. Phys. Chem. Soc. *42*, 1320 (1910) led to the general belief that the formation of such additive compounds was a necessary step in the FRIEDEL and CRAFTS' and other analogous reactions. The halogen compounds (or the acid anhydrides) are supposed to become active in these additive compounds and hence able to condense with the hydrocarbons. In this connection the following observation of STEELE, MC. INTOSH and ARCHIBALD (loc. cit) seems interesting. They have noticed that the solution of those substances which conduct electricity is accompanied by a considerable evolution of heat, while little or no heat is evolved in the case of other substances. This indicates chemical interaction between the conducting solutes and the solvents and many of the resulting compounds have been isolated and analysed (ARCHIBALD and MC. INTOSH, Jour. Chem. Soc. *85*, 919 (1904).

In recent years the knowledge of such coordinate compounds has been largely increased. There is some evidence that these compounds are more reactive than the simple organic substances (cf. MENSCHUTKIN, Jour. Russ. Phys. chem. Soc. *41*, 1089 (1909); Chem. Zentr. 1910, ii, 378; J. Chim. Phys. *9*, 314 (1911); J. Russ. Phys. Chem. Soc, *43*, 1329 (1911); *44*, 1113 (1912); PFEIFFER, Annalen *383*, 92 (1911).

These ideas of the formation of coordinative compounds have been extended to explain the mechanism of catalysis in organic reactions in ionising media. The reactive unit in the chemical change was taken to be a complex ion which the organic compound formed with one ion, generally the hydrogen or hydroxyl ion of the catalyst; this additive compound is obviously analogous to the coordinate compounds with which they may well be classed.

KASTLE (Amer. Chem. Jour. *19*, 894 (1897) appears to have been the first to suggest the view that the ions of the acid acting catalytically react with the substance undergoing change, forming an unstable addition product which subsequently yields the final products.

LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. *79*, 1265 (1901); *93*, 2197 (1908) also came to the same conclusion from his work on ester formation.

BREDIG and WALTON (Zeit. Elektrochem. *9*, 114 (1903); Zeit. Phys. Chem. *47*, 185 (1904) suggested that, in the catalysis of esters and cane sugar by acids, the hydrogen ions combine with the ester or cane sugar and form an intermediate oxonium cation which is then hydrolysed. Similarly BREDIG and STERN (Zeit. Elektrochem. *10*, 582 (1904) assumed the formation of an intermediate compound in their study of the condensation of benzaldehyde into benzoin by the catalyst cyanide ions.

GOLDSCHMIDT and UDBY (Zeit. Phys. Chem. *60*, 728 (1907) have found that the esterification of organic acids in alcoholic solution is accelerated by the addition of strong acids. A theoretical discussion of this process leads to the view that the hydrogen ions which act catalytically in promoting esterification is associated with the alcohol to form a complex ion $(C_2H_6O, H)^{\cdot}$. The experimental results support the view that the hydrogen ion is associated with the alcohol.

STIEGLITZ (Report of the Congress of Art and Science, St. Louis *4*, 278 (1904); Amer. Chem. Jour. *29*, 29, 66, 402 (1903) has studied the velocity of decomposition of imidoesters by water, the BECKMANN transformation etc. in the presence of catalysing agents and came to the conclusion that the accelerating effect of acids on the saponification of esters by water is chiefly due to the complex oxonium ion formed by the ester with the hydrogen ion of the catalyst. This compound of the ester is saponified by water.

Important direct evidence confirming this view has been found in the consideration of the formation of amidines from imidoesters by the action of ammonia and amines, reactions which are catalytically accelerated by acids and which are altogether analogous to saponification and esterification STIEGLITZ, Amer. Chem. Jour. *39*, 61 (1908); Jour. Amer. Chem. Soc. *32*, 228 (1910)). This view has been recently strengthened by the same author (Jour. Amer. Chem. Soc. *35*, 1178 (1913)).

Evidently the view of the intermediate compound formation is gradually developed and is not at all inconsistent with the theory of electrolytic dissociation. One of the chief workers in this field, viz. GOLDSCHMIDT is of opinion that so far as the catalyst only is concerned, chemical action is mainly or wholly dependent on the ionised part of it; though in these solutions the nature of the ions is not definitely known. Hence even in the application of physicochemical conceptions to the study of organic reactions, the very field where the purely ionic theory should have found soil least adopted to its unopposed growth, some of the best workers — GOLDSCHMIDT, BREDIG, LAPWORTH, WEGSCHEIDER, STIEGLITZ etc. are of opinion that mainly ions are active in all catalytic phenomena of organic chemistry in which acids, bases and salts react.

Things had been like this, when there was a new turn. In very recent years the question of acid catalysis has entered into a new period, and as a result of the accumulation of new observations and of increase of the exactitude in the measurement of the velocity of reactions, evidence has been obtained in support of the view that the catalysing power of an acid is not entirely due to the hydrogen ion, but that the undissociated acid also contributes to the observed effect. LAPWORTH (loc. cit.) states that an increase in the velocity of reaction proportionately greater than the increase in the catalyst may indicate that an undissociated compound of the catalyst with the changing substance is in part at least concerned directly in the formation of final products. Observations of ACREE and JOHNSON (Amer. Chem. Jour. *38*, 267 (1907) on the rate of intramolecular transformation of acetylchloroamino-benzene led the authors to suggest that the catalysing acid is active in the non-ionised condition. The researches of GOLDSCHMIDT (Zeit. Phys. Chem. *70*, 627 (1910;) *81*, 30 (1912); Zeit. Elektrochem *17*, 684 (1911) have led to the expression of a similar opinion and recent work on the rate of decomposition of methyl and ethyl diazoacetate in alcoholic solution (BREDIG, and his pupils, Zeit. Elektrochem. *18*, 535 (1912); SNETHLAGE, ibid. *18*, 539 (1912) affords evidence which is distinctly favourable to this view. Recently SNETHLAGE (Zeit. Phys. Chem. *85*, 211 (1913) has carried out an elaborate work and has shown for the decomposition of diazoacetic ester in absolute alcohol in presence of picric acid and picrates, that the catalytic action is reduced by the addition of picrates and

that the value of the velocity constant converges to a value which is different from zero. This is attributed to the catalytic action of undissociated acid.

In the cases examined it is shown that the ratio $K_M : K_H$ (where K_M = activity due to the unionised acid and K_H = activity due to hydrogen ions) is larger for acids with a large affinity constant and smaller for those with a small affinity constant. If reactions of the same type occur in a given solvent and are catalysed by the same acid, then the value $K_M : K_H$ is constant even when the absolute values of K_M and K_H are very different. When the acid is used to catalyse reactions of different types the ratio $K_M : K_H$ is in most cases practically identical for both reactions. There is obviously a close relationship between $K_M : K_H$ and the affinity constant of the acid. The value of $K_M : K_H$ for the strongests acids is approximately unity in ethyl and methyl alcoholic solutions.

So far as aqueous solutions are concerned, the only two reactions, which have been made use of in the investigation of catalytic activity of acids and of the extent to which this varies with the acid concentration, with the temperature and pressure, and on the addition of the corresponding neutral salts, are the inversion of sucrose and the hydrolysis of esters. The latter reaction has been employed by TAYLOR (Medd. Nobel Inst., *2*, Nos 34, 35, 37 (1913) and Miss RAMSTEDT (ibid. *3*, N:o 7 (1915)) whose observations relating to the influence of neutral salts on varying concentrations of the acid on the velocity of hydrolysis are interpreted in terms of the theory that the catalytic effect is composite in character being partly due to hydrogen ions and partly to the undissociated acid.

Their results are:

Acid	$K_M : K_H$	Diss. Const.
Hydrochloric (T)	2	—
β Naphtalenesulphonic (R)	0,98	0,150
Trichloracetic (T)	0,355	0,080
Trichlorbutyric (R)	0,055	0,10
Dichloracetic (T)	0,08	0,049
Hypophosphorous (R)	0,011	0,01
Cyanacetic (R)	0,003	0,0037

From PALMAER's data (Zeit. Phys. Chem. *22*, 491 (1897))

for the velocity of inversion of sucrose by HCl at different concentrations SNETHLAGE (loc. cit) has also obtained $K_M : K_H = 2$,

Very recently DAWSON and POWIS (Trans. Chem. Soc. *103*, 2135 (1914)) have studied the isomeric transformation of ketones to enolic forms by means of acids in aqueous solution and came to the same conclusion as SNETHLAGE. They found:

Acid	K_M	$K_M : K_H$	Diss. Const.
hydrochloric	780	1,77	—
dichloracetic	220	0,50	$5{,}1 \times 10^{-2}$
αβ-dibromopropionic	67	0,152	$0{,}67 \times 10^{-2}$
monochloracetic	24,5	0,055	$0{,}155 \times 10^{-2}$
acetic	1,50	0,0034	$0{,}0018 \times 10^{-2}$

These evidences have been brought forward as arguments against the ionic theory by WORLEY (Phil. Mag. (6), *27*, 459 (1914)). They are however, not in any way inconsistent with the main outlines of the dissociation theory. WHETHAM (loc. cit.) has shown that some workers in the theory of electrolytic dissociation have coordinated the ionisation of aqueous solutions and the coefficients of chemical activity. But there is no such theoretical deduction of this relation as that between conductivity and osmotic phenomena; the connection of electrical conductivity and chemical activity is a matter of chemical experience and the conclusion that the rapid chemical reactions characteristic of electrolytes — it is the ions, which alone are active — rests on the evidence of this connection alone. The numerical relations given by ARRHENIUS and the many deductions from this hypothesis which have been verified for aqueous solutions, have led to the idea that a similar explanation of the nature of all rapid chemical actions might be given irrespective of the nature of the solvent and difference in conditions.

But as has been previously said, there is no theoretical reason which necessitates such an extension.

Evidently from the foregoing considerations, it is clear that the recent work, showing the activity of non-ionised ionogens, is not in any way contradictory to the theory. So WORLEY's (loc. cit.) objections on this account are not valid.

In bringing this part of the discussion to a close I cannot do better than end it with the following remarks of the veteran worker, ACREE (Amer. Chem. Jour. *49*, 368 (1913)), »It is therefore clear that all of our works and our interpretation of the

works of ARRHENIUS, OSTWALD, BREDIG, BLANKSMA etc., give evidence that both ions and non-ionised electrolytes and non-ionisable substances may be concerned in chemical reactions; in so far as the activity of the ions is proven in our work we have brought new evidence to place ARRHENIUS' brilliant theory of ionisation and OSTWALD's conception of the activity of ions on a more secure basis.»

A flood of light has been thrown on these problems by the classical work of WALDEN (Bull. de l'Acad. Imper. des Sciences St. Petersburg 305—332; 1055—1086 (1912)) on the dielectric constants of dissolved salts and in light of this work we are able to explain all the above reactions on the basis that only ions are active in bringing about chemical reactions.

It has hitherto been assumed mainly on the authority of NERNST (1894) and of DRUDE (1896—97) that the dielectric constants (K) of solvents are not affected by the addition of electrolytes. This view was based mainly on experiments with aqueous solutions, but, as water has itself a high dielectric constant and the solutions have a high conductivity, the effect of electrolytes on the magnitude of this property is not easy to measure. It is now shown by WALDEN (loc. cit.), as a result of a large number of measurements with solvents of relatively low dielectric constant (e. g. chloroform, methylene chloride, ethylformate) and with others of relatively high dielectric constant (acetyl acetone, propionitrile etc.), that the addition of binary salts produces a very marked increase in the magnitude of this property and he draws the following conclusion from his work.

1) The dielectric constant of a weakly ionising solvent is undoubtedly increased by solution of certain binary salts.

2) This increase of dielectric constant of the solvent is apparently dependent upon the constitution of the salt.

3) The binary salts chosen may be classed into weak and strong electrolytes on the basis of their specific influence.

4) Strongly ionising salts, e. g. tetralkylammonium salts, which are characterised by a great dissociation tendency, at the same time possess a very large dielectric constant. For weakly ionisable salts the inverse is true.

5) The electrolytic dissociation of a salt in a solvent is induced by the superposition of two effects, the ionising tendency of the dissolved salt is added to that of the solvent.

6) The highest degre of dissociation is to be expected in the case of a solvent and dissolved salt each having a large dielectric constant.

The main summary of his results is as follows: — The dielectric constant of the solution and hence the ionising power, as well as the ionic dissociation, rises upon solution of strong electrolytes (esp. of binary salts of the alkali metals and the tetraalkyl bases) in it (cfr ARRHENIUS: Textbook of electrochemistoy 109, 165 and 183 (1902) Zeitschr. Phys. Chem. *31*, 211 (1899)) this rise increases proportionally to the increase of the salt concentration in very weak ionising media, while in good ionising media the presence of ions also produces a rise in the value of the constant.

These results are very fruitful in explaining many important facts with regard to the theory of electrolytic dissociation: —

(a) Abnormality of strong electrolytes to obey the dilution law.

(b) »Neutral salt effect» on catalysis.

(c) Abnormal molecular conductivity values in all solutions.

(d) Interpretation of the works of BREDIG, ACREE, SNETHLAGE etc.

(a) The »stumbling block» of the dissociation theory is the inapplicability of the law of mass action in the equilibrium between ions and the non-ionised part of strong electrolytes (e. g. neutral salts, strong acids and bases). Much work has been done in this line. WHETHAM (loc. cit.) states that, »It is probable that the explanation of the deviation is to be sought in that the law of variation of the force with the distance must exist between solutions containing non-ionised bipolar molecules and those containing dissociated electrified ions; and the thermodynamic basis of the law of mass action is only valid for dilute systems, and even at small concentrations the forces between dissociated ions may be quite sensible and produce disturbing effects.» ARRHENIUS in his »Theories of solutions» has reviewed the whole work in this line and he has divided it into four groups:

1) Theories introducing a correction regarding the change of the ionic friction with dilution.

2) Theories introducing a correction for the electric attraction of the charges of the ions.

3) Theories regarding the influence of foreign substances on the osmotic pressure.

4) Theories regarding the hydration of ions.

And after discussing the various groups he ends by the following remarks:

»The conductivity of the ions decreases very rapidly with the increasing number of ionic water molecules. Therefore the degree of dissociation calculated from the conductivity does not change so rapidly with dilution as we might expect if we did not consider the diminished mobility at high dilutions. The idea of JAHN »(Zeit. Phys. Chem. *33* 545 (1900)), which considers the possibility of an increase in the ionic mobility with increase of concentration», may therefore be considered right, if it be combined with the idea of hydration which is also undoubtedly right. I regard this change of mobility and the salt effect as the chief factors which disturb the validity of GULDBERG and WAAGE's law in the application to strong electrolytes.»

ARRHENIUS gave expression to the opinion as early as 1900 (Textbook p. 165) that »A possible explanation of this peculiar deviation from the law of mass action is that the addition of the ions of a strong electrolyte considerably increase the dissociating power of the water». This view is experimentally proved by WALDEN (loc. cit.). Recently LEWIS (Jour. Amer. Chem. Soc. *34*, 1631 (1912) has shown that the familiar deviation of strong electrolytes from the mass law is, as in the theory of JAHN (loc. cit.), to be attributed largely to a general increase in the mobility of ions with the total concentration. This view differs essentially from the theory advanced by FRANKLIN and KRAUS (Jour. Amer. Chem. Soc. *27*, 216 (1905)) and by LEWIS and WHEELER (Zeit. Phys. Chem. *56*, 179 (1906)). LEWIS, on the whole, supports JAHN's work. MAC DOUGALL (Jour. Amer. Chem. Soc. *34*,855 (1912)), from a consideration of the action of the electrical charges of the ions on the dissociation of salts, obtained a more accurate expression for the dilution law. Very recently KRAUS and BRAY (Jour. Amer. Chem. Soc. *35*, 1315 (1913)) came to the conclusion that:

(1) all solutions of binary electrolytes obey the same dilution law;

(2) the law of mass action is obeyed by all solutions at high dilutions (cfr. ARRHENIUS, Medd. Nobel Inst. *2*, N:o 42, 1913);

(3) the divergence of the law of mass action at higher concentrations is a function of the ionic concentration;

(4) for a given electrolyte in different solvents the trend of the conductivity curve is determined by the dielectric constant of the solvent.

At this stage WALDEN's work was quite timely. The deviation of strong electrolytes from the OSTWALD dilution law $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K$ expresses itself in the fact that, beginning from higher concentrations, K gradually diminishes with dilution reaching finally a constant limit. That is, in the beginning the degree of dissociation is greater than that corresponding to the requirements of the law of mass action. According to the work of WALDEN (loc. cit), it must be so, as the ionising power of the solution is greater than that of the pure solvent, since the dielectric constant and hence the dissociating power has increased to a great extent.

At higher dilutions the action of the ions prevails, since nearly all the molecules are dissociated. Due to the autoionisation of the solvent an increased degree of conductivity may result[1]; a third fact should also be noticed namely an increase in the ionic mobility with the increase of the dielectric constant. The oppositely charged ions exert an attraction one upon the other, which is weakened by the dielectric between them. If now the dielectric constant of the solution changes upon dilution, the attraction between the ions will also change and they will move by each other with greater or less ease, dependent upon the increase or decrease of the dielectric constant of the solution (cf. LEWIS, *loc. cit.*). Evidently by the work of WALDEN, the greatest difficulty of the ionic theory is on the way to be removed.

(b) Neutral salt action.

It is well known that certain binary electrolytes increase, instead of decreasing, the catalytic activity of acids. TAMMANN (Zeit. Phys. Chem. *9*, 106 (1892)) found that a solution which contained cane sugar and copper sulphate had an osmotic pressure greater than the sum of the osmotic pressures of the cane sugar alone (cfr. RIVETT: Medd. Nobel Inst. *2*, No 9, (1911)) and of the copper sulphate alone. It is therefore probable that the

[1] The ionisation of water through dissolved salts may certainly be neglected (cfr. W. A. SMITH's experiments on inversion of sugar in presence of neutral salts. Zeit. Phys. Chem. *25*, 162 (1898)). Probably the same is true for other solvents. *S. A.*

osmotic pressure of the sugar is increased by the presence of foreign substances in the solution. This explains the increase in catalytic activity by the addition of foreign substances (cfr. ARRHENIUS, Text book p. 109). Recent work, on the elucidation of the fact that neutral salts increase the catalytic activity of acids, and in certain cases also of alkalies, has naturally been influenced by the suggestion of SNETHLAGE (loc. cit.), that the increased activity is due to the greater catalytic action of the undissociated molecule as compared with $H^{\cdot}$ when strong acids are concerned.

From ARRHENIUS', RIVETT'S and WALDEN's work, it is clear that the hypothesis of the activity of the non-ionised electrolytes is not essential in explaining the salt effect.

On the addition of a strong electrolyte the dielectric constant of the solvent and the ionising power is increased.

Therefore the degree of ionisation of the dissolved acid, and with it the reaction velocity must increase. Further the increase of the osmotic pressure of the reacting substance, e. g. saccharose or ester (cfr. RIVETT'S work), produces the same effect. Thus the »neutral salt effect» in catalysis is satisfactorily explained on the assumption that only ions are active.

(c) Abnormal values of molecular conductivity.

It has now been established that in feebly ionising solvents the molecular conductivity, as a rule, instead of increasing, decreases on dilution. This is explained in the following way. Let us consider a solution of tetraethylammonium chloride in chloroform ($K = 4{,}95$), the values of the dielectric constant at various dilutions are given in the following table:

v (dilution)	1	2	5	10	15	40
K (dielectric constant)	26,8	15,9	9,3	7,05	6,4	5,0

It is evident that there is an enormous increase, about 500 %, in the value of the constant and consequently in the ionising power of the medium. With progressive dilution the dielectric constant rapidly falls, soon reaching a value differing but little from the value of the pure solvent. Connected with this a rapid decrease of the dissociating power takes place, i. e. a decrease in the molecular conductivity on dilution.

On the other hand, if the dissociating power of the solvent is sufficient to cause the formation of a certain number of ions

from the salt molecules, a gradual increase of the dielectric constant takes place as a consequence.

The resultant of both actions (decrease of the dissociating power in consequence of the diminution of the salt concentration and increase in consequence of ion formation) causes the molecular conductivity to pass through a minimum, with a subsequent gradual increase (cf. DHAR, Zeit. Elektrochem. *20*, 57 (1914)). So from WALDEN's work the abnormal values of the molecular conductivity are readily explained.

(d) Interpretation of the works of SNETHLAGE, BREDIG, ACREE etc. It has already been noted that SNETHLAGE (loc. cit.) suppressed the ionisation of picric acid by the addition of sufficient amounts of various soluble picrates. He added very much picrate, still the catalytic activity of the acid in the decomposition of diazoacetic ester was not reduced to a value approximating to zero.

On the addition of picrates, the dielectric constant of the solvent (here ethyl alcohol used by SNETHLAGE) is increased and hence its ionising power. Consequently, the degree of dissociation of the picric acid is increased, and hence there are hydrogen ions ($H\cdot$) even if there be a great deal of picrates. So the velocity of decomposition cannot be reduced to zero.

Thus in the light of WALDEN's work, SNETHLAGE's results can be satisfactorily explained on the assumption that only ions are active in the catalytic decomposition. Hence, even in this case we can do away with the hypothesis of the activity of the unionised electrolyte.

So long, all results of the work on chemical dynamics were interpreted on the assumption that there was no change in the dielectric constant on progressive dilution of the solution. But it is definitely proved by WALDEN that there is a large increase in the dielectric constant in concentrated solutions. So, in concentrated solutions the ionising power, and hence the ionisation of the catalytic agent is much increased and the velocity of the reaction becomes greater than it would have been in the case when there were no change in the dielectric constant of the medium.

Similarly, the works of BREDIG, GOLDSCHMIDT, ACREE etc. are explainable only on the assumption that ions are active in chemical reactions.

The peculiar hypothesis, that the catalytic activity of the unionised portion of acids depends on the dissociation constants of the respective acids, becomes clear in the light of WALDEN's work. Let us take two acids, e. g. HCl and CH_3COOH. Since HCl is a strong electrolyte, according to WALDEN's measurements, the dielectric constants in concentrated solutions are much greater than that of the pure solvent, so there must be a marked increase in the ionising power of the solvent and hence the ionisation of the acid is much increased. Thus, in concentrated solutions an extra effect on the catalytic activity due to this increase of the ionising power should be distinctly perceptible. This extra effect might also be increased by the »autoionisation» of the solvent.

But in the case of acetic acid, the change in the value of the dielectric constant is very small, since it is a weak electrolyte; so the extra effect on the catalytic activity even in concentrated aqueous solutions of acetic acid, must be very small.

The apparent effect of this difference will be that in unionised condition HCl is much more catalytically active than acetic acid under identical conditions.

But, as has already been explained, the explanation of the greater activity lies not in the fact that un-ionised HCl is more active than un-ionised acetic acid, but in the greater change of the dielectric constant of the solvent due to the strong electrolyte HCl than the change due to the weak electrolyte acetic acid.

Evidently much advance in these problems has been done by the work of WALDEN and we are in a position to explain consistently the works of OSTWALD (Jour. f. pr. Chemie *19,* 468; *22,* 251; *27,* 1; (2) *31,* 317), ARRHENIUS (Zeit. Phys. Chem. *4,* 246), KŒLICHEN (Zeit. Phys. Chem. *33,* 129), BLANKSMA (Rec. trav. Chim. *21,* 366; *22,* 290), VAN DAM (ibid. *18,* 408; *19,* 318), TUBANDT (Ann. Chem. *339,* 41; *354,* 259; *377,* 284), BREDIG (loc. cit.), LAPWORTH (loc. cit.), SNETHLAGE (loc. cit.) STIEGLITZ (loc. cit.), ACREE (loc. cit.) etc., on the assumption that only ions are active in catalytic actions.

Summary.

(1) The electrolytic dissociation theory is applicable to all solutions of ionogens.

(2) KAHLENBERG's most formidable argument (based on instantaneous reactions in some non aqueous solutions) against

the theory is experimentally contradicted by the works of ALLEN, CODY and LICHTENWALTER.

(3) Recent work of BREDIG, SNETHLAGE, GOLDSCHMIDT, ACREE etc. proving the activity of non-ionised electrolytes in catalytic reactions, is not at all inconsistent with the outlines of the theory.

(4) From WALDEN's work on the dielectric constant of dissolved salts the following considerations agreeing fully with the dissociation theory can be deduced:

(a) Explanation (based on the increased ionising power of the solvent) of the abnormality of strong electrolytes in regard to the law of mass action.

(b) Explanation of the »neutral salt action» based on the same facts and on the increase of osmotic pressure with concentration or addition of salt.

(c) Explanation of the abnormal values of molecular conductivity in all solutions of ionogens.

(d) Reinterpretation of the classical works of OSTWALD, ARRHENIUS, KŒLICHEN, BLANKSMA, VAN DAM, BREDIG, SNETHLAGE, ACREE, GOLDSCHMIDT, LAPWORTH etc. on the assumption that only ions take part in the reactions studied by them.

From the above arguments, it will be observed that in recent times there has been a decisive advance in the dissociation theory, instead of a »decline» as has been advocated by WORLEY.

Tryckt den 26 juli 1916.

Uppsala 1916. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

INNEHÅLL

		Sid.
11.	Szyszkowski, B. de, The actual State of the Theory of electrolytic dissociation in water and nonaqueous solvents	1—16
12.	Andersson, E., Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften einiger Lösungen und ihrer Mischungen	1—22
13.	Arrhenius, S., Viskosität und Hydratation kolloidaler Lösungen .	1—20
14.	Dernby, K. G., Eine vergleichende Studie über die proteolytischen Enzyme Darmerepsin und Hefenereptase	1—30
15.	Dhar, Nilratan, Recent advances in the Theory of Electrolytic Dissociation	1—16

Utgifvet den 13 sept. 1916.

Uppsala 1916. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.